

Requested Patent: JP1009455A

Title:

SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND PROCESSING  
METHOD THEREOF ;

Abstracted Patent: JP1009455 ;

Publication Date: 1989-01-12 ;

Inventor(s): SAKAGAMI MEGUMI; others: 04 ;

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD ;

Application Number: JP19870164619 19870701 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: G03C7/32; G03C7/26 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the granular characteristic and sharpness of a color photographic material so that rapid processing can be made by incorporating silver halide emulsions having a prescribed average silver iodide content and specific coupler into a titled material.

CONSTITUTION: The average silver iodide content of the emulsions contained in all the silver halide emulsion layers is specified to  $\geq 1$  layers of the emulsion layers or non-photosensitive layers. In the formula, A denotes a residual coupler group for color forming development; (a), (v), (w) denote 0, 1,; L1, L2 denote a timing group; B1, B2 denote a residual group which can reduce the oxidation product of a developing agent. The compds. expressed by the formula II, etc., are usable for the coupler expressed by the formula. The sensitivity of this photographic material is preferably /FONT

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9455

⑬ Int. Cl.

G 03 C 7/32  
7/26

識別記号

庁内整理番号

Z-7915-2H  
6906-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全43頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真材料およびその処理方法

⑯ 特 願 昭62-164619

⑰ 出 願 昭62(1987)7月1日

⑱ 発 明 者 坂 上 恵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲ 発 明 者 市 嶋 靖 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲ 発 明 者 西 川 俊 広 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名  
最終頁に続く

## 明 細 書

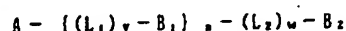
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真材料及びその処理  
方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 支持体上にそれぞれ1層以上の、青感性、緑感性、赤感性のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真材料において、これらすべてのハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率が2モル%以下であり、かつこれらのハロゲン化銀乳剤層もしくは非感光性層の少なくとも1層に下記一般式(1)で表される写真用化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料。

## 一般式(1)



(式中、Aは現像時に存在する現像主薬の酸化生成物との反応により  $\{(L_1)_v - B_1\}_a - (L_2)_w - B_2$  を開裂する基を表し、a、v及びwは各々0又は1を表し、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は各々タイミング基を表

し、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、現像時に離脱することにより現像時に存在する現像主薬の酸化生成物を還元することが可能な酸化還元しうる残基を表す。)

2) 写真感度がISO25以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀カラー写真材料。

3) 現像、脱銀、水洗および/又は安定化工程からなる処理において処理時間の合計が1~9分であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料の処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(従来の技術)

ハロゲン化銀カラー感光材料が開発されて以来、より高い感度とより優れた画質また迅速簡易なカラー現像処理への改良が行われて来た。撮影材料の一種としてインスタント写真があり、高感度と迅速簡易現像処理に関し1つの分野を形成している。しかし、フォーマットが固定されていて、同時多数枚プリントには不向きであり、画質や価格などについてなお改良の余地がある。普通型カラ

—印画紙は、優れた画質を2浴または3浴の現像処理により与えるのに標準的には3分40秒、またカラー反転印画紙でもミニラボ処理で約10分の所要時間に到達した。また普通型カラーネガ感光材料は迅速脱銀工程を採用したミニラボ連続処理でも38℃で11分30秒を要する。カラーネガ/ポジシステムは、優れた画質のプリントが所望の枚数、充分に割安なコストで得られるため、迅速、簡易連続カラー現像処理への改良が望まれている。

このためにとくにカラーネガ感光材料の色再現性、イメージシャープネス、粒状などの優れた画質と高い感度を活し、かつ迅速簡易なカラー現像処理方法の開発が必要である。

高い画質を得るために市販されているカラーネガ感光材料のすべてに画質向上のためDIRカプラーが用いられている。

DIRカプラーを除去すればカラー現像時間のある程度迅速化することは可能であるが、大幅な短縮は不可能であり、又画質の劣化が著しい。

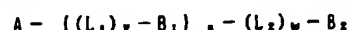
従って、本発明の目的は第一に粒状性、鮮鋭度が良好でかつ従来到達し得なかった程度に迅速処理可能な撮影用カラー写真材料及び現像処理方法を提供することにある。第二に粒状性、鮮鋭度が良好でかつ階調変動の少ない撮影用カラー写真材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは鋭意研究の結果、

1) 支持体上にそれぞれ1層以上の、青感性、緑感性、赤感性のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真材料において、これらすべてのハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率が2モル%以下であり、かつこれらのハロゲン化銀乳剤層もしくは非感光性層の少なくとも1層に下記一般式(1)で表される写真用カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料。

一般式(1)



(式中、Aは現像時に存在する現像主薬の酸化生

一方カラー撮影材料においては、高い感度を与え、カブリを抑制し、高い画質を維持するために沃化銀を3モル%以上含有するハロゲン化銀乳剤を用いるのが一般的である。沃化銀を大幅に減らすかあるいは除去して迅速化することは大幅な画質低下をまねくのが実情であった。

DIRカプラー以外に画質を改良しうるカプラーとして発色現像主薬の酸化生成物を捕獲する化合物をカプラーのカップリング位より放出することができる化合物がある。これらの化合物は公知であり、特開昭52-28318号、同57-111537号、同57-138636号、同61-53643号、同61-84646号、同61-102646号、同61-102647号等に記載がある。

しかしながら、これら公知技術には乳剤の一般的記載はあるものの、いずれも平均沃化銀含有率が3モル%以上の沃化銀乳剤との組み合わせであり、従来到達し得なかった程度に迅速処理可能でかつ粒状性、鮮鋭度が良好な技術は開発されていなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

成物との反応により  $\{(L_1)_v - B_1\}_a - (L_2)_w - B_2$  を開裂する基を表し、a、v及びwは各々0又は1を表し、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は各々タイミング基を表し、B<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、現像時に離脱することにより現像時に存在する現像主薬の酸化生成物を還元することが可能な酸化還元しうる残基を表す。) によって達成された。

本発明の組み合わせによって、粒状性・鮮鋭度がDIRカプラーを使用したレベルにまで達し、かつ現像工程の迅速化が達成されることが見出されたのは、従来技術からは予測しえないことであった。

以下、本発明について詳細に説明する。

(II) 一般式(1)で示される化合物

一般式(1)においてAは現像主薬の酸化生成物との反応により  $\{(L_1)_v - B_1\}_a - (L_2)_w - B_2$  を開裂する基を表す。

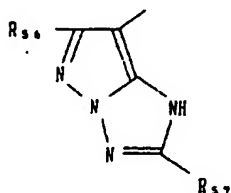
一般式(1)においてAはさらに詳しくは発色現像用カプラー残基または現像時に開裂することにより、現像時に存在する現像主薬の酸化生成物

を還元することが可能な酸化還元しうる残基を表わす。

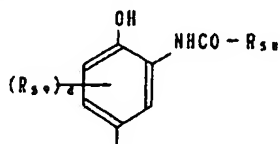
Aがカブラー残基を表わすとき公知のものを利用できる。例えばイエローカブラー残基（例えば閉鎖ケトメチレン型）、マゼンタカブラー残基（5-ピラゾロン型、ピラゾロイミダゾール型、ピラゾロトリアゾール型など）、シアンカブラー残基（フェノール型、ナフトール型など）、および無呈色カブラー残基（インダノン型、アセトフェノン型など）が挙げられる。また、米国特許第4,315,070号、同4,183,752号、同3,961,959号または同4,171,223号に記載のヘテロ環型のカブラー残基であってもよい。

一般式(1)においてAがカブラー残基を表わすときAの好ましい例は下記一般式(Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)または(Cp-9)で表わされる。これらのカブラーはカップリング速度が大きく好ましい。

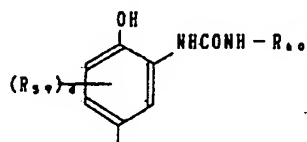
一般式(Cp-5)



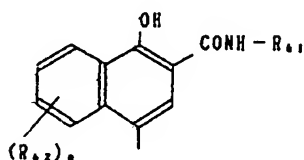
一般式(Cp-6)



一般式(Cp-7)



一般式(Cp-8)



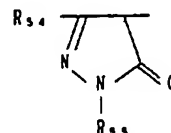
一般式(Cp-1)



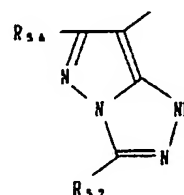
一般式(Cp-2)



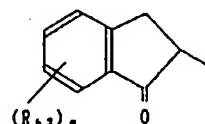
一般式(Cp-3)



一般式(Cp-4)



一般式(Cp-9)



上式においてカップリング位より派生している自由結合手は、カップリング離脱基の結合位置を表わす。

上式においてAが耐拡散性の単官能カブラーのとき、R51、R52、R53、R54、R55、R56、R57、R58、R59、R60、R61、R62またはR63が耐拡散基を含む場合、それは炭素数の総数が8ないし40、好ましくは10ないし30になるように選択される。Aはビス型、テロマー型またはポリマー型のカブラーとなってもよく、上記の置換基R51~R63のいずれかが二価基を表わしたり、ビニル基などから形成されるポリマー主鎖への結合基となる。この場合には炭素数の範囲は規定外であってもよい。

以下にR51~R63、dおよびeについて詳しく

説明する。以下で  $R_{41}$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 $R_{42}$  は芳香族基または複素環基を表わし、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$  および  $R_{45}$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。

$R_{51}$  は  $R_{41}$  と同じ意味を表わす。 $R_{52}$  および  $R_{53}$  は各々  $R_{42}$  と同じ意味を表わす。 $R_{54}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基、 $R_{41}CON(R_{43})-$ 、 $R_{41}(R_{43})N-$ 、 $R_{41}SO_2N(R_{43})-$ 、 $R_{41}S-$ 、 $R_{41}O-$ 、

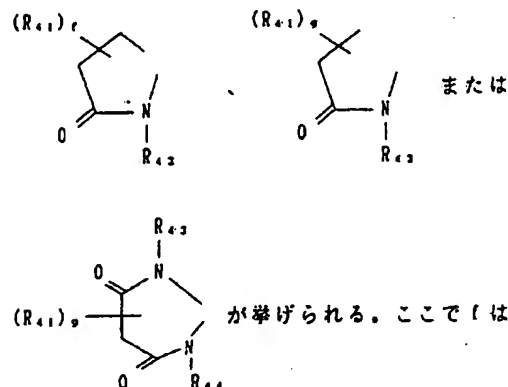
$R_{43}(R_{43})NCON(R_{44})-$ 、 $R_{41}OOC-$ 、 $R_{44}(R_{43})NCO-$  または  $N \equiv C-$  を表わす。 $R_{55}$  は  $R_{41}$  と同じ意味を表わす。 $R_{56}$  および  $R_{57}$  は各々  $R_{43}$  基と同じ意味の基、 $R_{41}S-$ 、 $R_{41}O-$ 、 $R_{41}CON(R_{43})-$ 、 $R_{41}(R_{43})N-$ 、 $R_{43}(R_{44})NCON(R_{45})-$  または  $R_{41}SO_2N(R_{45})-$  を表わす。 $R_{58}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基を表わす。 $R_{59}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基、 $R_{41}CON(R_{43})-$ 、 $R_{41}OCON(R_{43})-$ 、 $R_{41}SO_2N(R_{43})-$ 、 $R_{43}(R_{44})NCON(R_{45})-$ 、 $R_{43}(R_{44})NSO_2N(R_{45})-$ 、 $R_{41}O-$ 、 $R_{41}S-$ 、ハロゲン原子または  $R_{41}(R_{43})N-$  を表わす。 $d$  は 0 ないし 3 を表わす。 $d$  が複数のとき複数个の  $R_{59}$  は同じ置換基または異なる置換

$R_{43}CON(R_{44})-$ 、 $R_{43}(R_{44})NCO-$ 、 $R_{41}SO_2N(R_{44})-$ 、 $R_{43}(R_{44})NSO_2-$ 、 $R_{41}SO_2-$ 、 $R_{43}OCO-$ 、 $R_{43}OSO_2-$ 、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または  $R_{43}CO-$  を表わす。 $e$  は 0 ないし 4 の整数を表わす。複数个の  $R_{61}$  または  $R_{62}$  があるとき各々同じものまたは異なるものを表わす。

上記において脂肪族基とは炭素数 1~32、好ましくは 1~22 の飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を含む。アルキル基の代表的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、(1)-ブチル、(2)-ブチル、(1)-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、またはオクタデシルが挙げられる。

芳香族基とは炭素数 6~20、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基である。

基を表わす。またそれぞれの  $R_{59}$  が 2 価基となって連結し、環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するための 2 価基の例としては

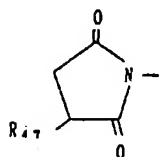


ないし 4 の整数、 $g$  は 0 ないし 2 の整数、を各々表わす。 $R_{60}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基を表わす。 $R_{61}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基を表わす。 $R_{62}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基、 $R_{41}CONH-$ 、 $R_{41}OCONH-$ 、 $R_{41}SO_2NH-$ 、 $R_{43}(R_{44})NCON(R_{45})-$ 、 $R_{43}(R_{44})NSO_2N(R_{45})-$ 、 $R_{41}O-$ 、 $R_{41}S-$ 、ハロゲン原子または  $R_{41}(R_{43})N-$  を表わす。 $R_{63}$  は  $R_{41}$  と同じ意味の基、

複素環基とは炭素数 1~20、好ましくは 1~7 の、複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは 3 員ないし 8 員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては 2-ピリジル、4-ピリジル、2-チエニル、2-フリル、2-イミダゾリル、ピラジニル、2-ピリミジニル、1-イミダゾリル、1-インドリル、フタルイミド、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、ベンゾオキサゾール-2-イル、2-キノリル、2,4-ジオキソ-1,3-イミダゾリジン-5-イル、2,4-ジオキソ-1,3-イミダゾリジン-3-イル、スクシンイミド、フタルイミド、1,2,4-トリアゾール-2-イルまたは 1-ピラゾリルが挙げられる。

前記脂肪族炭化水素基、芳香族基および複素環基が置換基を有するとき代表的な置換基としては、ハロゲン原子、 $R_{64}O-$ 、 $R_{64}S-$ 、 $R_{61}CON(R_{65})-$ 、 $R_{61}(R_{65})NCO-$ 、 $R_{64}OCON(R_{67})-$ 、 $R_{64}SO_2N(R_{67})-$ 、 $R_{61}(R_{65})NSO_2-$ 、 $R_{64}SO_2-$ 、 $R_{64}OCO-$ 、

$R_{47}(R_{48})NCON(R_{49})-$ 、 $R_{48}$ と同じ意味の基、



、 $R_{48}COO-$ 、 $R_{47}OSO_2-$ 、シアノ

基またはニトロ基が挙げられる。ここで $R_{48}$ は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、

$R_{47}$ 、 $R_{48}$ および $R_{49}$ は各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。脂肪族基、芳香族基または複素環基の意味は前に定義したのと同じ意味である。

次に $R_{51} \sim R_{53}$ 、 $d$ および $e$ の好ましい範囲について説明する。

$R_{51}$ は脂肪族基または芳香族基が好ましい。

$R_{52}$ 、 $R_{53}$ および $R_{54}$ は芳香族基が好ましい。

$R_{55}$ は $R_{51}CONH-$ 、または $R_{51}N(R_{52})-$ が好ましい。 $R_{56}$ および $R_{57}$ は脂肪族基、 $R_{51}O-$ 、または $R_{51}S-$ が好ましい。 $R_{58}$ は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-6)において $R_{59}$ は塩素原子、脂肪族基または $R_{51}CONH-$ が好まし

い。 $d$ は1または2が好ましい。 $R_{60}$ は芳香族基が好ましい。一般式(Cp-7)において $R_{61}$ は $R_{51}CONH-$ が好ましい。一般式(Cp-7)において $d$ は1が好ましい。 $R_{61}$ は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-8)において $e$ は0または1が好ましい。 $R_{62}$ としては $R_{51}OCONH-$ 、 $R_{51}CONH-$ 、または $R_{51}SO_2NH-$ が好ましくこれらの置換位置はナフトール環の5位が好ましい。 $R_{63}$ としては $R_{51}CONH-$ 、 $R_{51}SO_2NH-$ 、 $R_{51}N(R_{52})SO_2-$ 、 $R_{51}SO_2-$ 、 $R_{51}N(R_{52})CO-$ 、ニトロ基またはシアノ基が好ましい。

次に $R_{51} \sim R_{63}$ の代表的な例について説明する。

$R_{51}$ としては(1)-ブチル、4-メトキシフェニル、フェニル、3-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル、4-オクタデシルオキシフェニルまたはメチルが挙げられる。 $R_{52}$ および $R_{53}$ としては2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル、2-クロロ-5-ヘキサデシルスルホンアミドフェニル、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル、2-

クロロ-5-(4-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル、2-クロロ-5-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル、2-メトキシフェニル、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルフェニル、2-クロロ-5-(1-エトキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル、2-ピリジル、2-クロロ-5-オクチルオキシカルボニルフェニル、2,4-ジクロロフェニル、2-クロロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル、2-クロロフェニルまたは2-エトキシフェニルが挙げられる。 $R_{54}$ としては3-(2-(2,4-ジ-*t*-アミノフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド、3-(4-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ、5-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシアセトアミド)ベンズアミド、2-クロロ-5-ドデセニルスクシンイミドアニリノ、2-クロロ-5-(2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキ

シフェノキシ)テトラデカンアミド)アニリノ、2,2-ジメチルプロパンイミド、2-(3-ペンタデシルフェノキシ)ブタンアミド、ピロリジノまたは $N,N$ -ジブチルアミノが挙げられる。 $R_{55}$ としては、2,4,6-トリクロロフェニル、2-クロロフェニル、2,5-ジクロロフェニル、2,3-ジクロロフェニル、2,6-ジクロロ-4-メトキシフェニル、4-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニルまたは2,6-ジクロロ-4-メタンスルホンルフェニルが好ましい例である。 $R_{56}$ としてはメチル、エチル、イソプロピル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、3-フェニルウレイド、3-ブチルウレイド、または3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピルが挙げられる。 $R_{57}$ としては3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル、3-(4-(2-(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホンル)フェノキシ)テトラデカンアミド)フェニル)プロピル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチル、1-メチル-2-

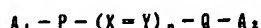
(2-オクチルオキシ-5-(2-オクチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)フェニルスルホンアミド)エチル、3-(4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホンアミド)フェニル)プロピル、1,1-ジメチル-2-(2-オクチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)エチル、またはドデシルチオが挙げられる。 $R_{10}$ としては2-クロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ヘプタフルオロプロピル、1-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル、3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル、2,4-ジ-*t*-アミルメチル、またはフリルが挙げられる。 $R_{11}$ としては塩素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ヘキサノアミド、2-(2,4-ジ-*t*-オクチルフェノキシ)オクタンアミド、2-(2-クロロフェノキシ)テトラデカンアミド、2,2-ジメチルプロパンアミド、2-

(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)テトラデカンアミド、または2-(2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)アセトアミド)フェノキシ)ブタンアミドが挙げられる。 $R_{10}$ としては4-シアノフェニル、2-シアノフェニル、4-ブチルスルホニルフェニル、4-プロピルスルホニルフェニル、4-エトキシカルボニルフェニル、4-*N,N*-ジエチルスルファモイルフェニル、3,4-ジクロロフェニルまたは3-メトキシカルボニルフェニルが挙げられる。 $R_{11}$ としてはドデシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、ブチル、3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル、4-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブチル、3-ドデシルオキシプロピル、2-テトラデシルオキシフェニル、*t*-ブチル、2-(2-ヘキシルデシルオキシ)フェニル、2-メトキシ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル、2-ブトキシフェニルまたは1-ナフチルが挙げられる。 $R_{12}$ としてはイソブチルオキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、フェニルスル

ホニルアミノ、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、4-メチルベンゼンスルホンアミド、ベンズアミド、トリフルオロアセトアミド、3-フェニルウレイド、ブトキシカルボニルアミノ、またはアセトアミドが挙げられる。 $R_{13}$ としては2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシアセトアミド、2-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ヘキサデシルスルホンアミド、*N*-メチル-*N*-オクタデシルスルファモイル、*N,N*-ジオクチルスルファモイル、ドデシルオキシカルボニル、塩素原子、フッ素原子、ニトロ、シアノ、*N*-3-(2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピルスルファモイル、メタンスルホニルまたはヘキサデシルスルホニルが挙げられる。

一般式(I)においてAが酸化還元しうる残基を表わすとき、一般式(I)は詳しくはKendall-Pelz式(II)で表わされるものである。

(II)



式中、PおよびQはそれぞれ独立に酸素原子ま

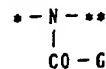
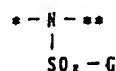
たは置換もしくは無置換のイミノ基を表わし、 $n$ 個のXおよびYの少なくとも1個は $-(L_1)_v-B_1$ 、 $-(L_2)_w-B_2$ を置換基として有するメチン基を表わし、その他のXおよびYは置換もしくは無置換のメチン基または酸素原子を表わし、 $n$ は1ないし3の整数を表わし( $n$ 個のX、 $n$ 個のYは同じものもしくは異なるものを表わす)、 $A_1$ 、および $A_2$ はおのおの酸素原子またはアルカリにより除去されうる基を表わす。ここでP、X、Y、Q、 $A_1$ 、および $A_2$ のいずれか2つの置換基が2価基となって連結し環状構造を形成する場合も包含される。例えば(X=Y)がベンゼン環、ビリジン環などを形成する場合である。

PおよびQが置換または無置換のイミノ基を表わすとき、好ましいのはスルホニル基またはアシル基で置換されたイミノ基であるときである。

このときPおよびQは下記のように表わされる。

一般式(N-1)

一般式(N-2)



ここに\*印は $A_1$ または $A_2$ と結合する位置を表わし、\*\*印は $-(X=Y)_n$ の自由結合手の一方と結合する位置を表わす。

式中、Gで表わされる基は炭素数1~32、好ましくは1~22の直鎖または分岐、鎖状または環状、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族炭化水素基(例えばメチル、エチル、ベンジル、フェノキシブチル、イソプロピル)、炭素数6~10の置換または無置換の芳香族基(例えばフェニル、4-メチルフェニル、1-ナフチル、4-ドデシルオキシフェニル)、またはヘテロ原子として窒素原子、イオウ原子もしくは酸素原子より選ばれる4員ないし7員環の複素環基(例えば2-ピリジル、1-フェニル-4-イミダゾリル、2-フリル、ベンゾチエニル基)が好ましい例である。

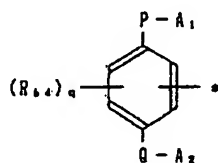
一般式(II)においてPおよびQは好ましくはそれぞれ独立に酸素原子または一般式(N-1)で表わされる基である。

$A_1$  および  $A_2$  がアルカリにより除去されうる

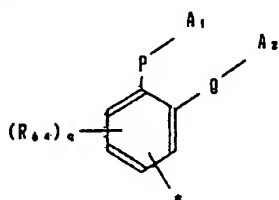
びYが、置換基として $-(L_1)_v-B_1$ 、 $-(L_2)_w-B_2$ を有するメチン基である場合を除いて他のXおよびYが置換もしくは無置換のメチン基であるときである。

一般式(II)で表わされる基のなかで特に好ましいものは下記一般式(III)または(IV)で表わされる。

一般式(III)



一般式(IV)



式中、\*印は $-(L_1)_v-B_1$ 、 $-(L_2)_w-B_2$ の結

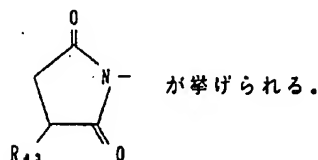
合する位置を表わし、P、Q、 $A_1$  および  $A_2$  は一般式(II)において説明したのと同じ意味を表わし、 $R_{44}$ は置換基を表わし、qは0、1ないし3の整数を表わす。qが2以上のとき2つ以上の $R_{44}$ は同じでも異なってもよく、また2つの $R_{44}$ が隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ2価基となって連結し環状構造を表わす場合も包含する。そのときはベンゼン縮合環となり例えばナフタレン類、ベンゾノルボルネン類、クロマン類、インドール類、ベンゾチオフェン類、キノリン類、ベンゾフラン類、2,3-ジヒドロベンゾフラン類、インダン類、またはインデン類の環構造となり、これらはさらに1個以上の置換基を有してもよい。これらの縮合環に置換基を有するときの好ましい置換基の例、および $R_{44}$ が縮合環を形成していないときの $R_{44}$ の好ましい例は以下に挙げるものである。すなわち、 $R_{44}$ 、ハロゲン原子、 $R_{43}O-$ 、 $R_{43}S-$ 、 $R_{43}(R_{44})NCO-$ 、 $R_{43}OOC-$ 、 $R_{43}SO_2-$ 、 $R_{43}(R_{44})NSO_2-$ 、 $R_{43}CON(R_{43})-$ 、 $R_{43}SO_2N(R_{43})-$ 、 $R_{43}CO-$ 、

一般式(II)において好ましいのはPが酸素原子を表わし、 $A_1$ が酸素原子を表わすときである。

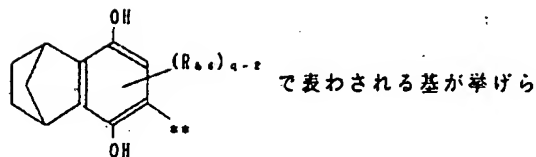
一般式(II)においてさらに好ましくは、Xおよ



$R_{41}COO-$ 、 $R_{41}SO-$ 、 $R_{42}(R_{44})NCON(R_{45})-$ 、  
シアノ、 $R_{41}OCON(R_{43})-$ 、 $R_{43}OSO_2-$ 、  
 $R_{42}(R_{44})N-$ 、 $R_{42}(R_{44})NSO_2N(R_{45})-$ 、または



ここで $R_{41}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ および $R_{45}$ は前に説明したのと同じ意味である。 $R_{44}$ の代表的な例としては以下の例が挙げられる。すなわち、メチル、エチル、*n*-ブチル、メトキシ、メチルチオ、ドデシルチオ、3-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)プロピルチオ、N-3-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)プロピルカルバモイル、N-メチル-N-オクタデシルカルバモイル、メトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、プロピルカルバモイル、ヒドロキシルまたはN,N-ジオクチルカルバモイルが挙げられる。2つの $R_{44}$ が環構造を形成する例としては



れる。

一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)において、PおよびQは好ましくは酸素原子を表わす。

一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)においてA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は好ましくは水素原子を表わす。

一般式(Ⅰ)において、a、v、およびwは、各々0又は1を表わす。

一般式(Ⅰ)において好ましいのは、Aが発色現像用カプラー残基を表わしaが0を表わす場合である。

一般式(Ⅰ)において、L<sub>1</sub>およびL<sub>2</sub>は、各々タイミング基を表わす。

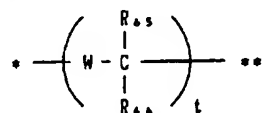
一般式(Ⅰ)においてL<sub>1</sub>およびL<sub>2</sub>で表わされる基は本発明においては用いても用いなくてもよい。用いない方が好ましいが、目的に応じて適宜選択される。L<sub>1</sub>およびL<sub>2</sub>で表わされる基を

用いるときには以下の公知の連結基などが挙げられる。

#### (ii) ヘミアセタールの開裂反応を利用する基

例えば米国特許第4,146,396号、特開昭60-249148号および同60-249149号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ここに\*印は一般式(Ⅰ)において左側に結合する位置を表わし、\*\*印は一般式(Ⅰ)において右側に結合する位置を表わす。

一般式(T-1)



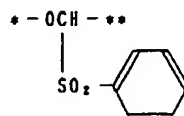
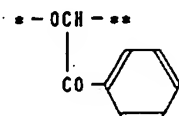
式中、Wは酸素原子、イオウ原子または

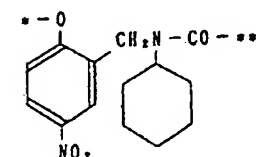
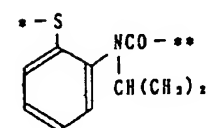
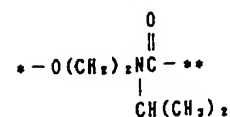
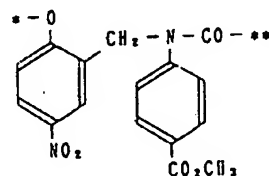
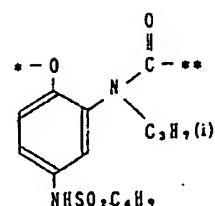
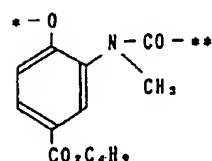
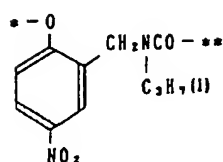
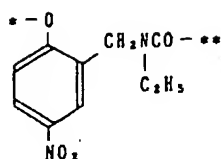
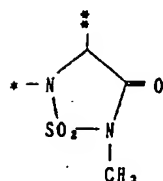
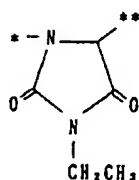
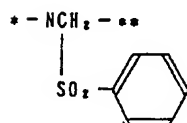
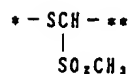
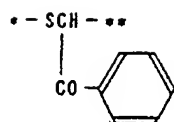
基を表わし、 $R_{45}$ および $R_{46}$ は水素原子または置換基を表わし、 $R_{46}$ は置換基を表わし、tは1ま

たは2を表わす。tが2のとき、2つの-W-C-  

$$\begin{array}{c} R_{45} \\ | \\ -W-C- \\ | \\ R_{46} \end{array}$$

は同じものもしくは異なるものを表わす。 $R_{45}$ および $R_{46}$ が置換基を表わすときおよび $R_{47}$ の代表的な例は各々 $R_{41}-$ 、 $R_{41}CO-$ 、 $R_{41}SO_2-$ 、 $R_{42}(R_{44})NCO-$ または $R_{42}(R_{44})NSO_2-$ が挙げられる。ここで $R_{45}$ は前に説明した $R_{41}$ と同じ意味の基であり、 $R_{46}$ は $R_{42}$ と同じ意味の基である。 $R_{45}$ 、 $R_{46}$ および $R_{47}$ の各々は2価を表わし、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式(T-1)で表わされる基の具体的例としては以下のような基が挙げられる。

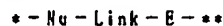




(2) 分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4,248,962号に記載のあるクイミング基が挙げられる。下記一般式で表わすことができる。

一般式 (T-2)



式中、\*印は一般式(1)において左側に結合する位置を表わし、\*\*印は一般式(1)において右側に結合する位置を表わし、Nuは求核基を表わし、酸素原子またはイオウ原子が求核種の例であり、Eは求電子基を表わし、Nuより求核攻撃を受けて\*\*印との結合を開裂できる基であり、LinkはNuとEとが分子内求核置換反応することができるように立体的に関係づける連結基を表わす。

一般式(T-2)で表わされる基の具体例としては例えば以下のものがある。

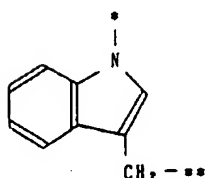
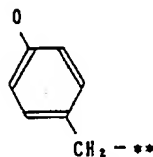
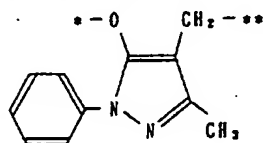
(3) 共役系に沿った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4,409,323号または同4,421,845号に記載があり下記一般式で表わされる基である。

一般式 (T-3)



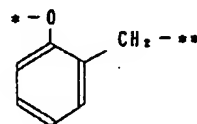
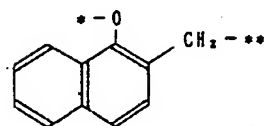
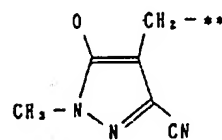
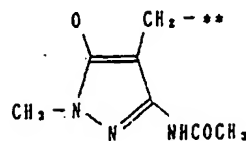
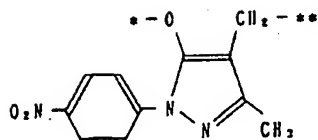
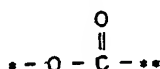
式中、\*印、\*\*印、W、 $\text{R}_{\text{A}}$ 、 $\text{R}_{\text{B}}$ およびtは(T-1)について説明したのと同じ意味を表わす。具体的には以下のような基が挙げられる。



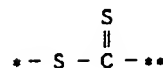
(4) エステルの加水分解による開裂反応を利用する基

例えば西独公開特許第2,626,315号に記載のある連結基であり以下の基が挙げられる。式中\*印および\*\*印は一般式(T-1)について説明したのと同じ意味である。

一般式 (T-4)



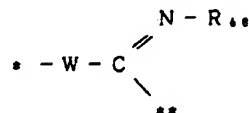
一般式 (T-5)



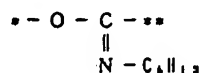
(5) イミノケタノールの開裂反応を利用する基

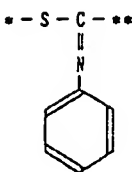
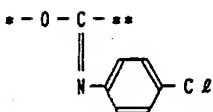
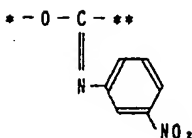
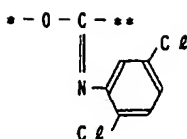
例えば米国特許第4,546,073号に記載のある連結基であり、以下の一般式で表わされる基である。

一般式 (T-6)



式中、\*印、\*\*印およびWは一般式(T-1)において説明したのと同じ意味であり、 $\text{R}_{\text{A}}$ は $\text{R}_{\text{B}}$ と同じ意味を表わす。一般式(T-6)で表わされる基の具体的例としては以下の基が挙げられる。





一般式 (I) において  $B_1$  および  $B_2$  は各々現像時に開裂することにより、現像時に存在する現像主渠の酸化生成物を還元することが可能な酸化

$= Y')$  と結合する結合手を表わし、 $\cdot \cdot$ 印は  $A_2$  と結合する結合手を表わす。

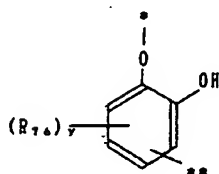


式中、 $G$  は一般式 (N-1) および (N-2) において説明したのと同じ意味を表わす。

$Q'$  は特に好ましくは酸素原子または  $\cdot - N - \cdot \cdot$   $\text{SO}_2 - G$  で表わされる基である。

一般式 (V) で表わされる基において  $B_1$  として特に好ましい基は下記一般式 (VI) または (VII) で表わされるものである。

一般式 (VI)



還元しうる残基を表わし、好ましくは下記一般式 (V) で表わされる基である。

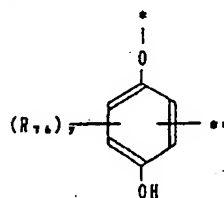
一般式 (V)



式中、 $\cdot$ 印は一般式 (I) において左側に結合する位置を表わし、 $A_2'$ 、 $P'$ 、 $Q'$  および  $n'$  は一般式 (II) において説明した  $A_2$ 、 $P$ 、 $Q$ 、および  $n$  とそれぞれ同じ意味を表わし、上記一般式 (V) で示される基が  $B_1$  を表わすときには  $n'$  個の  $X'$  および  $n'$  個の  $Y'$  の少なくとも1個は  $(L_2)_m - B_2$  を置換基として有するメチン基を表わし、その他の  $X'$  および  $Y'$  は置換または無置換のメチン基または窒素原子を表わす。ここで  $A_2'$ 、 $P'$ 、 $Q'$ 、 $X'$  および  $Y'$  のいずれか2つの置換基が2価基となって環状構造を形成する場合も包含される。そのような環状構造は例えばベンゼン環またはピリジン環である。

一般式 (V) において  $P'$  は好ましくは酸素原子を表わし、 $Q'$  は好ましくは酸素原子または下記で表わされるものである。ここに  $\cdot$ 印は  $(X'$

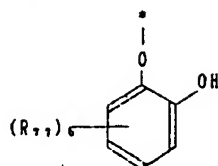
一般式 (VII)



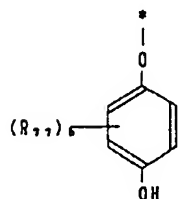
式中、 $\cdot$ 印は一般式 (I) において左側と結合する位置を表わし、 $\cdot \cdot$ 印は  $(L_2)_m - B_2$  と結合する位置を表わす。 $R_{1.4}$  は一般式 (III) または (IV) において説明した  $R_{1.4}$  と同じ意味である。 $y$  は0ないし3を表わし、 $y$  が複数のとき、 $R_{1.4}$  は同じものまたは異なるものを表わす。また2つの  $R_{1.4}$  が連結し環状構造を形成する場合も包含される。

一般式 (V) で表わされる基において  $B_2$  として特に好ましい基は下記一般式 (VIII) または (IX) で表わされるものである。

一般式 (VII)



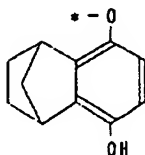
一般式 (IX)



式中 \* 印は一般式 (I) において左側と結合する位置を表わし、b は 0 ないし 4 の整数を表わし、 $R_{11}$  は一般式 (III) または (IV) において説明した  $R_{10}$  と同じ意味を表わす。b が複数のとき複数個の  $R_{11}$  は同じものまたは異なるものを表わす。また 2 つの  $R_{11}$  が連結し環状構造を形成する場合も包含される。

$R_{10}$  および  $R_{11}$  の特に好ましい例としては以下

的な例としては

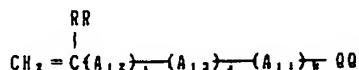


(\* 印は一般式

(IX) で説明したのと同じ意味を表わす) が挙げられる。

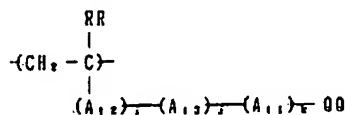
本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は、ポリマーである場合も含まれる。即ち、下記一般式 (P-I) で表わされる単量体化合物より誘導され、一般式 (P-II) で表わされる繰返し単位を有する重合体、あるいは、芳香族第 1 級アミン現像主剤の酸化体とカップリングする能力をもたない少なくとも 1 個のエチレン基を含有する非発色単量体の 1 種以上との共重合体である。ここで、単量体は、2 種以上が同時に重合されていてもよい。

一般式 (P-I)



の基が挙げられる。すなわち、アルコキシ (メトキシ、エトキシなど)、アシルアミノ (アセトアミド、ベンズアミド、ヘキサデカンアミドなど)、スルホンアミド (メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミドなど)、アルキルチオ (メチルチオ、エチルチオ、ドデシルチオなど)、カルバモイル (N-プロピルカルバモイル、N-1-ブチルカルバモイル、N-1-プロピルカルバモイル、N-4-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチルカルバモイルなど)、アルコキシカルボニル (メトキシカルボニル、プロポキシカルボニルなど)、脂肪族基 (メチル、1-ブチル、1-オクチルなど)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子など)、アリールチオ (フェニルチオ、4-ドデシルフェニルチオ)、スルファモイル (N-プロピルスルファモイル、スルファモイルなど)、アシル (アセチル、ベンゾイルなど)、ヒドロキシル、またはカルボキシル、が挙げられる。また  $R_{11}$  が 2 つ連結し環状構造を形成する場合の代表

一般式 (P-II)



式中、RR は水素原子、炭素数 1~4 個の低級アルキル基、または塩素原子を表わし、 $A_{11}$  は -CONH-、-NHCONH-、-NHCOO-、-COO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-NHCO-、-SO<sub>2</sub>NH-、-NHCO<sub>2</sub>-、-OCO-、-OCONH-、-NH- 又は -O- を表わし、 $A_{12}$  は -CONH- 又は -COO- を表わし、 $A_{13}$  は炭素数 1~10 個の無置換もしくは置換アルキレン基、アラルキレン基または無置換もしくは置換アリーレン基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

(アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばベンジリデン、アリーレン基としては例えばフェニレン、ナフチレンナド)

Q Qは、一般式(1)で表わされる化合物残基を  
表わし、A、L<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>およびL<sub>2</sub>のい  
ずれの部位で結合していてもよい。

i、j、およびkは、0または1を表わすが、  
i、j、およびkが同時に0であることはない。

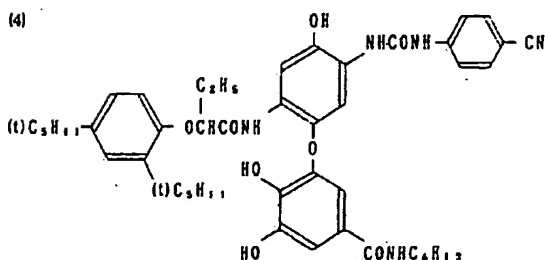
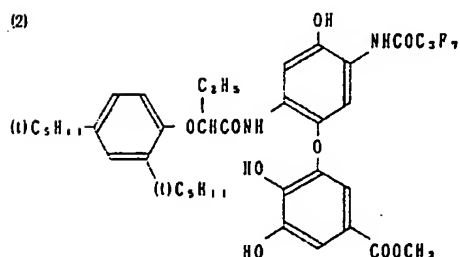
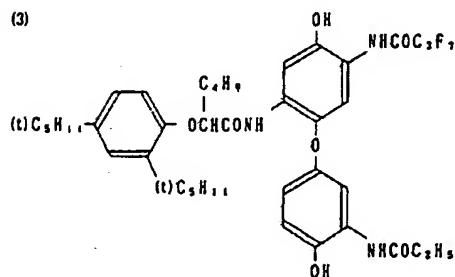
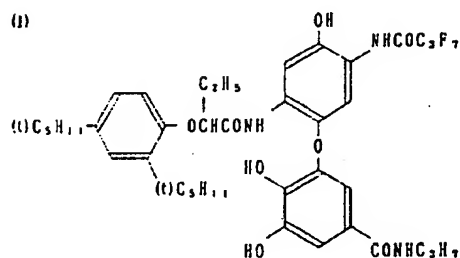
ここでA<sub>1</sub>で表わされるアルキレン基、アラ  
キレン基またはアリーレン基の置換基としてはア  
リール(例えばフェニル)、ニトロ、水酸基、シ  
アノ、スルホ、アルコキシ(例えばメトキシ)、  
アリールオキシ(例えばフェノキシ)、アシルオ  
キシ(例えばアセトキシ)、アシルアミノ(例え  
ばアセチルアミノ)、スルホンアミド(例えばメ  
タンスルホンアミド)、スルファモイル(例えば  
メチルスルファモイル)、ハロゲン原子(例えば  
フッ素、塩素、臭素)、カルボキシ、カルバモ  
イル(例えばメチルカルバモイル)、アルコキシ  
カルボニル(例えばメトキシカルボニル)、スル  
ホニル(例えばメチルスルホニル)が挙げられ  
る。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異  
ってもよい。

次に、芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物と  
カップリングしない非発色性エチレン様単量体と  
しては、アクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -  
アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸  
類から誘導されるエステルもしくはアミド、メチ  
レンビスアクリルアミド、ビニルエステル、アク  
リロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸  
誘導体、ビニルピリジン類等がある。ここで使用  
する非発色性エチレン様不飽和単量体は、2種以  
上を同時に使用することもできる。

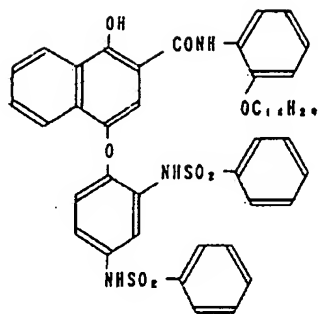
一般式(1)で表わされる化合物は従来の合成  
法によって容易に合成できる。例えば特開昭61-  
53643、同61-84646、同61-86751、同61-113060、  
同61-107245、同61-102647、同61-102646など  
に記載の方法によって合成できる。

#### (化合物例)

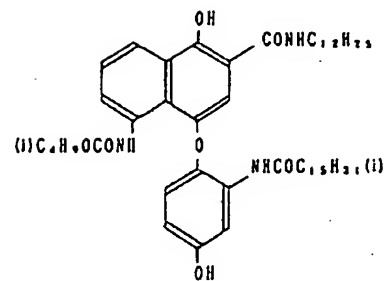
以下に、本発明の化合物の具体例を挙げるがこ  
れらに限定されるわけではない。



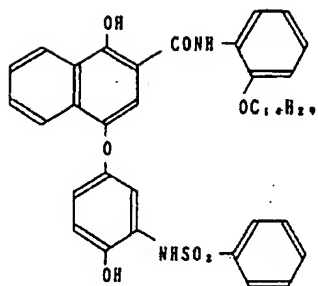
(5)



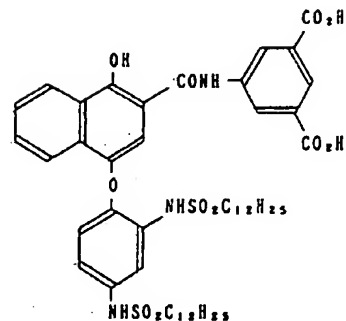
(7)



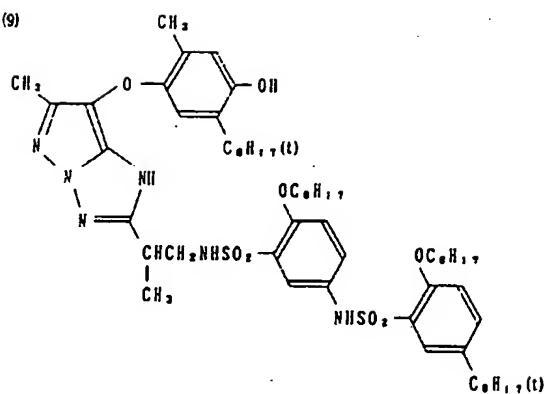
(6)



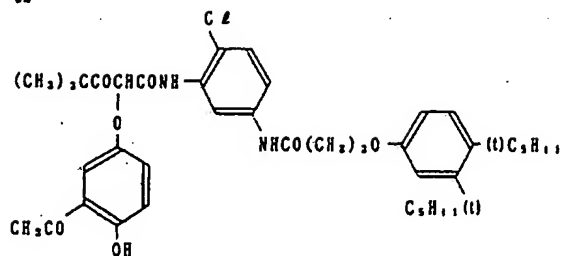
(8)



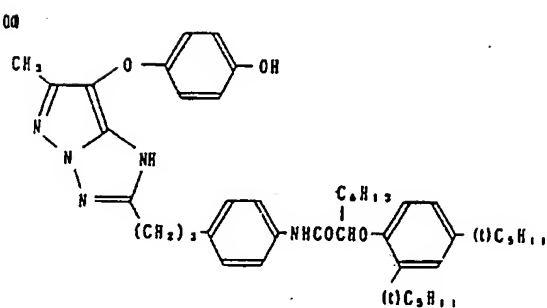
(9)



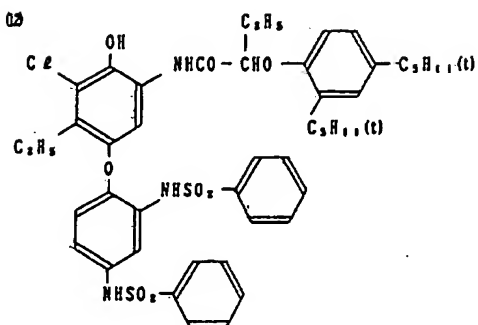
00

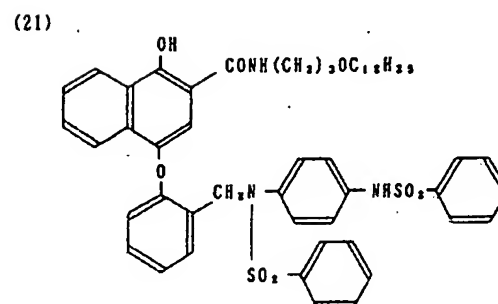
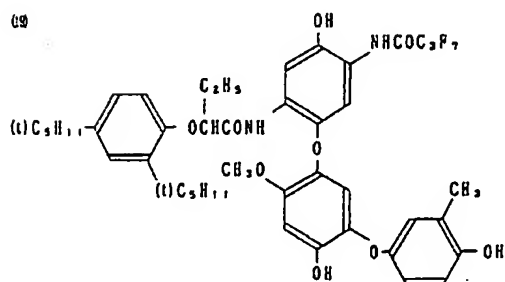
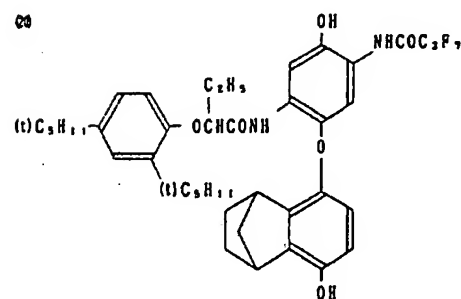
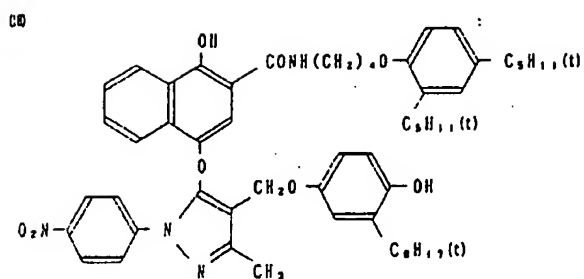
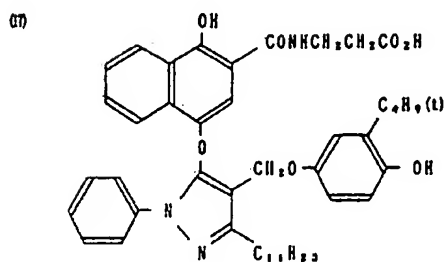
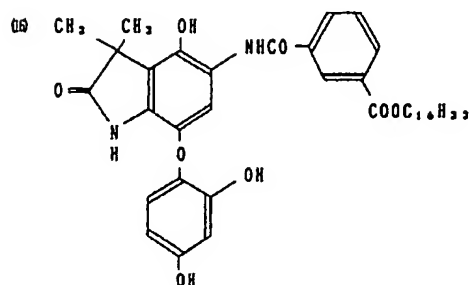
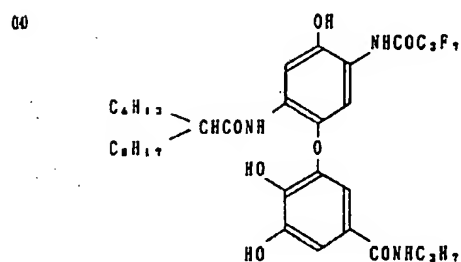
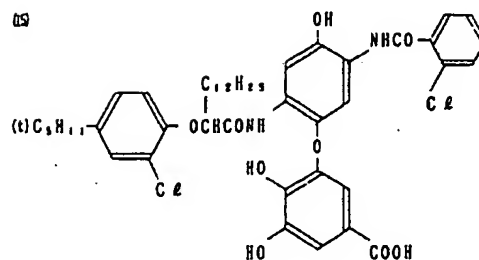
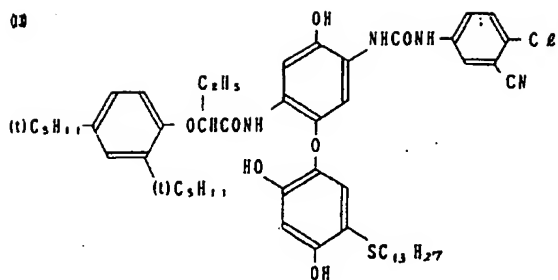


00



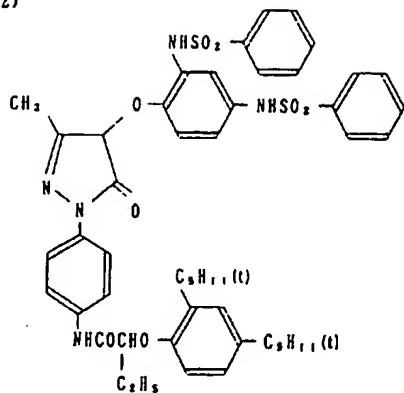
02



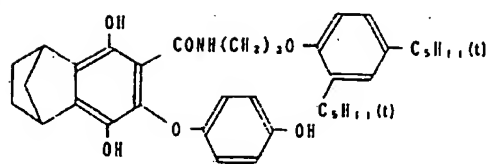




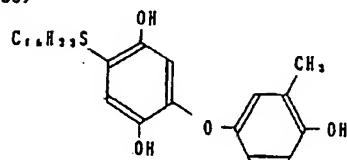
(22)



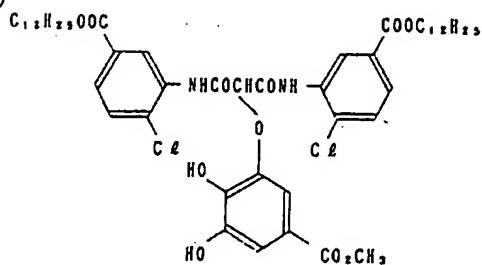
(24)



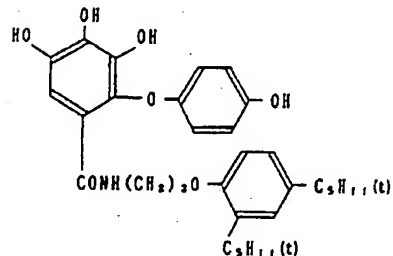
(25)



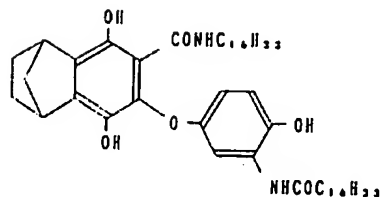
(23)



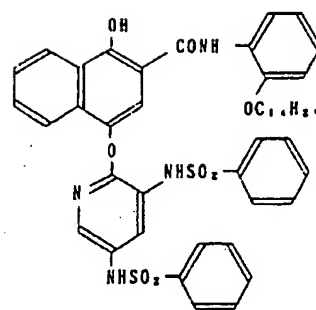
(26)



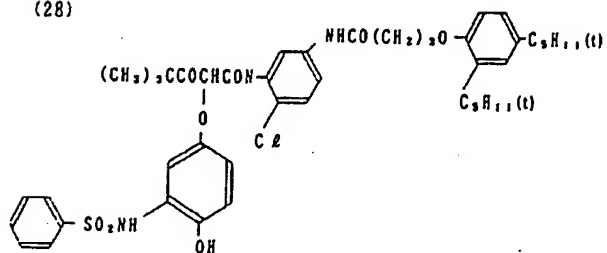
(27)



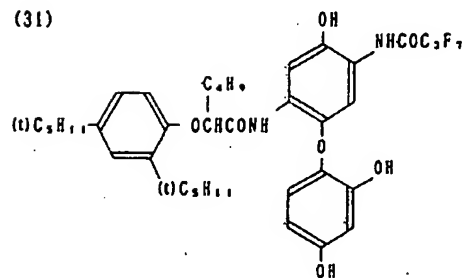
(30)



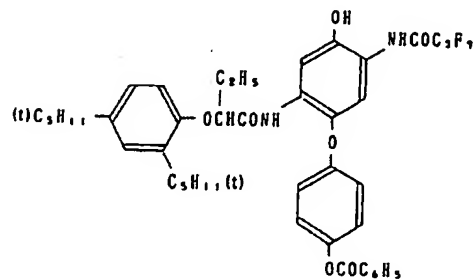
(28)



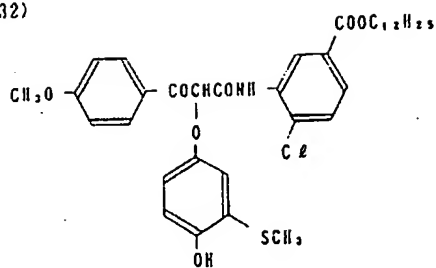
(31)



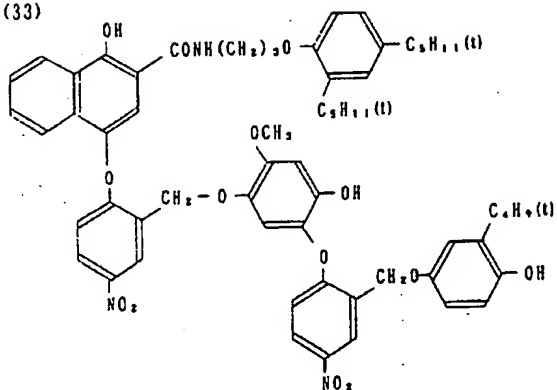
(29)



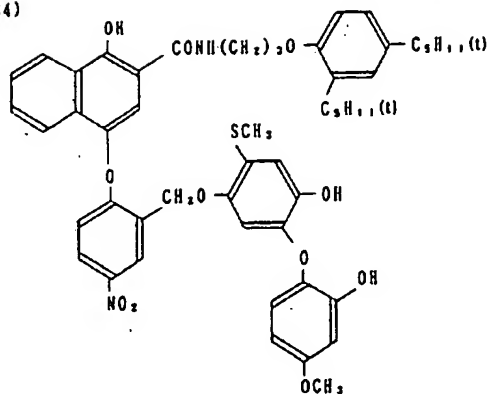
(32)



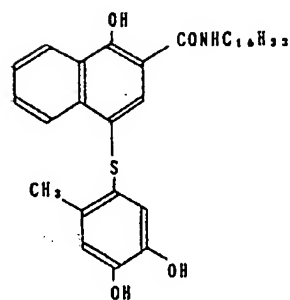
(33)



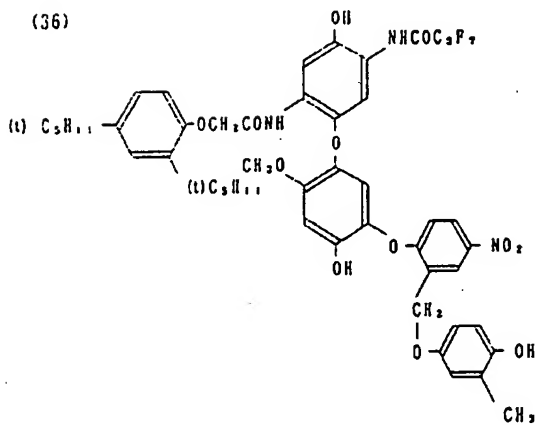
(34)



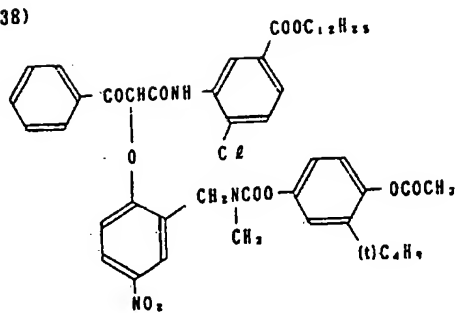
(35)



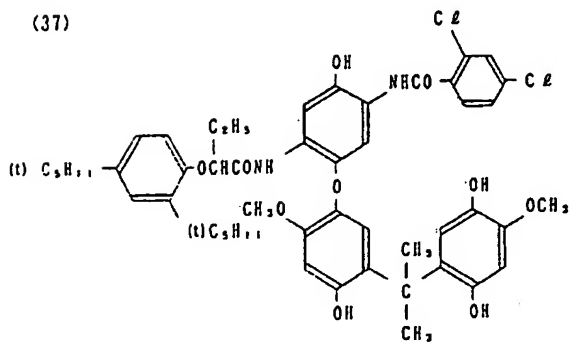
(36)



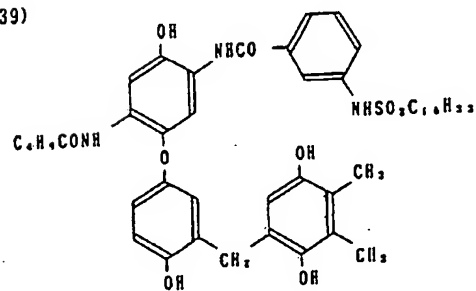
(38)



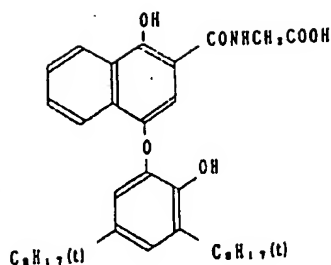
(37)



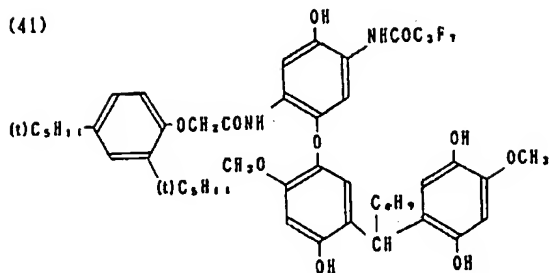
(39)



(40)



(41)



乳剤が併用される場合、各乳剤にその使用量を加重した平均値である。

沃化銀を含むことは感光性の点で光吸収量を増したり、分光増感色素の吸着を強めたり、あるいは分光増感色素による減感を弱めたりする有用な点も多く見られるが、迅速現像を行なう場合には現像速度の遅いことがハロゲン化銀粒子全体の現像速度を遅らせることになり、非常な不利をもたらす。微量の、たとえば1モル%以下、特に0.2モル%以下の沃化銀を含有させることが含有されない場合に比べて現像速度が速くなる場合が存在する。これは、沃化銀の含有により形成される潜像が現像を開始し易い安定な、あるいは大きな潜像を形成するようになったり、また現像時に放出される沃素イオンが粒子内部に潜像を形成する粒子や内部にカブリ核を有する粒子に対してハロゲン変換により潜像やカブリ核を露出せしめ現像されるようにしたり、あるいは現像を抑制したり阻害したりするような他の化合物が粒子表面等が存在しているときには、沃素イオンがそれらを脱着

本発明の化合物はハロゲン化銀乳剤層又は非感光性層のどちらに添加してもよいがハロゲン化銀乳剤層の方が好ましい。

添加量としてはハロゲン化銀1モルに対し、 $1 \times 10^{-3}$ モル～1モル、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ モル～0.5モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-2}$ モル～0.1モルの範囲で用いられる。

## (2) ハロゲン化銀乳剤

### 2-1. ハロゲン化銀粒子

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀乳剤である。実質的に沃化銀を含まないとは、全ハロゲン化銀量に対する沃化銀の含有量が平均沃化銀含有率で2モル%以下であることであり、好ましくは1モル%以下である。更に好ましくは0.5モル%以下であり、最も好ましくは沃化銀を全く含まないことである。

本発明の平均沃化銀含有率は、感光性ハロゲン化銀乳剤層の平均沃化銀含有率の単純平均ではなく、各相の塗布銀量を加重した平均値を言う。また各乳剤層中の平均沃化銀含有率も各層に複数の

せしめることにより、相対的に現像速度が速くなるように見えるためである。これらの場合でも沃化銀そのものが塩化銀や臭化銀に比べて、それを含む粒子の現像を遅らせていることに変わりはない。

従って本発明においては基本的に沃化銀を含まないハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましいが、上記のようなことを生じている場合には、微量の沃化銀を含有させることが有利なこともある。

本発明に用いる塩臭化銀乳剤は任意の組成比をとることができ、純塩化銀であっても純臭化銀であってもまたその中間の組成であってもよい。それらが更に前述のように微量の沃化銀を含んでいてもよい。本発明に好ましく用いられるのは臭化銀含有率が10モル%以上の塩臭化銀乳剤である。カブリを増加させずに十分な感度を有する乳剤を得るには臭化銀含有率が20モル%以上であることが好ましいが、特に迅速性を要する場合には20モル%以下あるいは10モル%以下を用いることが好ましいこともある。臭化銀含有率を少なくす

ると、単に現像の迅速性が向上するだけでなく、それを含む感光材料を処理液でラソニングしたときに、現像液中に補充液量との関係で決まる平衡器積量の臭素イオンが低濃度で存在することになり、現像液そのものの迅速現像性を高く設定することができ、好ましい。

カブリを生じにくく、安定な感度や階調を示す乳剤を得るには臭化銀含有率は更に高くすることが望ましく、50モル%以上が良い。更には65モル%以上であれば非常に安定な乳剤が得られ、好ましい。臭化銀含有率が95mol%を越すと迅速現像性がやや低下する。

ハロゲン化銀粒子の現像性は粒子全体の平均ハロゲン組成だけでは決まらず、粒子内でどのような分布をしているかによっても左右される。従って本発明のハロゲン化銀乳剤はその粒子中に、ハロゲン組成に関して分布あるいは構造を有することができる。その典型的なものは特公昭43-13162、特開昭61-215540、特開昭60-222845、特開昭61-75337などに開示されているような粒子の内部

と表層が異なるハロゲン組成を有するコア-シェル型あるいは二重構造型の粒子である。このような粒子においてはコア部の形状とシェルの付いた全体の形状が同一のこともあれば異なることもある。具体的にはコア部が立方体の形状をしていて、シェル付き粒子の形状が立方体のこともあれば八面体のこともある。逆にコア部が八面体で、シェル付き粒子が立方体あるいは八面体の形状をしていることもある。またコア部は明確なレギュラー粒子であるのにシェル付き粒子はやや形状がくずれていたり、不定形状であることもある。また単なる二重構造でなく、特開昭60-222844に開示されているような三重構造にしたりそれ以上の多層構造にすることや、コア-シェルの二重構造の粒子の表面に異なる組成を有するハロゲン化銀を薄くつけたりすることができる。

粒子の内部に構造を持たせるには上述のような包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子をつくることができる。これらの例は特開昭59-133540、特開昭58-108526、EP199290A2、

特公昭58-24772、特開昭59-16254などに開示されている。接合する結晶はホストとなる結晶と異なる組成をもってホスト結晶のエッジやコーナー部、あるいは面部に接合して生成させることができる。このような接合結晶はホスト結晶がハロゲン組成に関して均一であってもあるいはコア-シェル型の構造を有するものであっても形成させることができる。

接合構造の場合にはハロゲン化銀同志の組み合わせは当然可能であるが、ロダン銀、炭酸銀などの岩塩構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせ接合構造をとることができる。またPbOのような非銀塩化合物も接合構造が可能であれば用いてもよい。

これらの構造を有する粒子は、たとえばコア-シェル型の粒子においてコア部が臭化銀含有量が高く、シェル部が臭化銀含有量が低くても、また逆にコア部の臭化銀含有量が低く、シェル部が高い粒子であってもよい。同様に接合構造を有する粒子についてもホスト結晶の臭化銀含有率が高く、

接合結晶の臭化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。

また、これらの構造を有する粒子のハロゲン組成の異なる境界部分は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、また積極的に連続的な構造変化をつけたものでも良い。

本発明においては、ハロゲン組成に関して粒子内で均一な組成を有するものよりは、何らかの構造を有する粒子より成る乳剤が好ましく用いられる。特に粒子内部より粒子表面により臭化銀の少ないハロゲン組成を有する粒子が、より好ましく用いられる。その代表的なものはコア部にシェル部より高い含有率の臭化銀を含むコア-シェル型の乳剤である。コア部とシェル部の構成モル比は0:100~100:0の間であれば任意の比率をとり得るが均一構造の粒子と明確に異なるようにするには3:97~98:2の間が好ましい。シェルの形成をハロゲン銀の溶解度の差を利用したいわゆるハロゲン変換によって行なう場合に

は、コア部を均一に覆っていないものの98:2より少なくともかまわない。より好ましいコアとシェルの比率は5:95~85:15の間であり、更に好ましくは15:85~70:30の間である。コア部とシェル部の臭化銀含有率の差はコア部とシェル部の構成モル比により異なるが、5モル%以上であることが好ましい。更に好ましくは10モル%以上である。コア部とシェル部で臭化銀含有率があまり異なると、すなわち組成差が少ないと、均一構造の粒子とあまり変わらず低感である。組成差が大であると、圧力による減感等をひき起こし易くなるのでそれらを軽減させるための工夫が必要になる。適切な組成差はコア部とシェル部の構成比に依存し、0:100または100:0の構成比に近いほど組成差は大とすることが好ましく、構成比に近いほど組成差は小さくすることが好ましい。

本発明に用いる塩臭化銀粒子は双晶面を含まない正常晶でも、日本写真学会編、写真工業の基礎銀塩写真編(コロナ社、P.163に解説されてい

うな立方体や八面体以外の十四面体や十二面体でもよく、不定形でもよい。特に接合型の粒子の場合には不定形ではないが、ホスト結晶のコーナーやエッジにあるいは面上に均一に接合結晶を生成し、規則的な粒子形状を呈する。また球状であってもよい。本発明においては立方体粒子と八面体粒子がより好ましく用いられる。平板粒子も好ましく用いられるが、特に円換算の粒子直径の粒子厚みに対する比の値が5以上とくに8以上の平板粒子が全粒子の投影面積の50%以上を占める乳剤は迅速現像性に優れている。このような平板状粒子に対しても前述のような構造性を持たせたものはより有用である。

塩化銀あるいは塩化銀含有量の多い塩臭化銀は立方体の形状になりやすいことが知られている。八面体、12面体あるいは平板状の粒子を作るときには、工夫が必要であるが、これらの方法はJournal of Photographic Science 21巻39ページ(1973年)のClaesらの報告International Congress of Photographic Science (Rochester

のような例、たとえば双晶面を一つ含む一重双晶、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて選んで用いることができる。正常晶の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737、特開昭60-222842に開示されている(110)面からなる12面体粒子を用いることができる。さらにJournal of Imaging Science 30巻247ページ1986年に報告されているような(211)を代表とする(h11)面粒子、(331)を代表とする(hh1)面粒子、(210)面を代表とする(hko)面粒子と(321)面を代表とする(hkl)面粒子も調製法に工夫を要するが目的に応じて選んで用いることができる。(100)面と(111)面が一つの粒子に共存する14面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子あるいは(111)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。

本発明に用いる塩臭化銀粒子の形状は前述のよ

1978年)に発表されたWyrshの報告特開昭55-26589、特開昭58-111935、特開昭58-111937、特開昭58-108525、特開昭58-111936、特願昭61-144228などに開示されている。

本発明に用いる塩臭化銀乳剤はEP-0096727B1、EP-0064412B1などに開示されているような粒子に丸みをもたす処理、あるいはDE-2306447C2、特開昭60-221320に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

本発明に用いる塩臭化銀乳剤は表面潜像型が好ましいが、特開昭59-133542に開示されているように現像液あるいは現像の条件を選ぶことにより内部潜像型の乳剤も用いることができる。またうすいシェルのかぶせる浅内部潜像型乳剤も目的に応じて用いることができる。

## 2-2. ハロゲン化銀粒子の形成

本発明に用いる塩臭化銀乳剤はP.Glaftides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊、1967年)、G.F.Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry(Focal Press刊、1966年)、

V.L.Zelikman et al 著 Making and Coating: Photographic Emulsion (Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

添加する可溶性銀塩水溶液あるいは可溶性ハロゲン化アルカリ水溶液の片方あるいは両方の液を2種類以上用意し、用意した2種類以上の水溶液の濃度あるいは組成をそれぞれ変えることも必要によっては有効である。特公昭61-31454に開示

0.01~10モル%がよい。好ましくは0.1~3モル%である。特願昭60-146077に開示されているように塩臭化銀粒子に臭化銀含量の高い局在した個所を作るのは特に好ましい。

局在した主に臭化銀からなる層を作るには高塩化銀粒子形成後、水溶液銀塩と水溶性臭化物塩を添加しシェル付けを行ってもよいし、水溶性臭化物塩のみ添加し熱熟成してもよい。

局在した主に臭化銀からなる層を作る時期は水洗工程前、化学増感前あるいは後、塗布前のどの工程でもよい。局在した層は全ハロゲン化銀量の0.01モル%~10モル%がよい。好ましくは全ハロゲン化銀量の0.1モル%~3モル%である。局在した層の臭化銀含量は高塩化銀粒子の平均臭化銀含量より多くなければならない。より好ましくは50モル%以上が臭化銀でありさらに好ましくは70モル%以上である。即ち高塩化銀粒子の平均臭化銀含量に比べて20モル%以上、好ましくは40モル%以上、特に60モル%以上臭化銀含量が多いことが好ましい。局在した層の存在は

されている添加方法はその一例であり必要に応じて用いることができる。特公昭48-36890に開示されている添加速度を時間とともに加速させる方法、米国特許4242445に開示されている添加濃度を時間とともに高める方法は本発明に用いる塩臭化銀乳剤の調製法としては好ましいものである。粒子形成中あるいは粒子形成後の適当な時期に粒子の一部を異種のアニオンでハロゲン変換することは本発明に用いる塩臭化銀乳剤の調製法として好ましい。粒子形成後にハロゲン変換を行なう時期としては脱塩工程以前、脱塩工程以降化学熟成前、化学熟成中、化学熟成後、塗布前などに行なうことができる。化学増感前あるいは色素吸着前にハロゲン変換するのが好ましい。ハロゲン変換に用いるアニオンとしては用いる塩臭化銀粒子より難溶性銀塩を形成する化合物が望ましい。Cl<sup>-</sup>含量が50%以上の高塩化銀粒子の場合には臭化物、チオシアン化物などが好ましい。2種以上のアニオンを併用するのは場合によって好ましい。用いるアニオンの量は全ハロゲン化銀量に対して

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) などの表面分析手法により分析できる。

XPS法に関しては、相原惇一ら、電子の分光（共立ライブラリー16、共立出版発行、昭和53年）を参考にすることができる。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

特にイリジウム塩はハロゲン化銀に対し $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$ モル/モル、より好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$ モル/モル用いられる。これは、イリジウム塩を用いずに調製した乳剤に比べ、過正露光照射域をはずれて高照度や低照度での迅速現像性や安定性を得る上で特に有用である。

特願昭61-102884、特願昭60-147121に開示されているような多価含浸イオンを多量にドーブした乳剤は相反則不軌改良のために好ましく、本発明の塩臭化銀乳剤に用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は粒子形成後通常物理熟成、脱塩および化学熟成を行ってから塗布に使用する。

公知のハロゲン化銀溶剤（例えば、アンモニア、ロダンカリまたは米国特許第3,271,157号、特開昭51-12360号、特開昭53-82408号、特開昭53-144319号、特開昭54-100717号もしくは特開昭54-155828号等に記載のチオエーテル類およびチオン化合物）の存在下で物理熟成を行うと、規則的な結晶形を有し、均一に近い粒子サイズ分布を有する単分散乳剤が得られる。物理熟成前後の乳剤から可溶性銀塩を除去するためには、ヌーデル水洗、フロキュレーション沈降法または限外濾過法などに従う。

### 2-3. 化学増感

本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、硫黄もしくはセレン増感、還元増感、貴金属増感などの単独もしくは併用により化学増感することができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物（例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、

が好ましい。

### 2-4. ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状もしくは球に近い粒子の場合は粒子直径を、立方体粒子の場合は、稜長をそれぞれ粒子サイズとし投影面積にもとづく平均であらわす）は、 $2\mu$ 以下で $0.1\mu$ 以上が好ましいが、特に好ましいのは $1\mu$ 以下 $0.15\mu$ 以上である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。粒子数あるいは重量で平均粒子サイズの $\pm 20\%$ 以内に全粒子の90%以上、特に95%以上が入るような粒子サイズ分布の狭い、いわゆる単分散ハロゲン化銀乳剤を本発明に使用することができる。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合せを混合あるいは重層して使用することもできる。

メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いる硫黄増感法；還元性物質（例えば第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；金属化合物（例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pd、Rh、Feなどの周期律表Ⅷ族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独でまたは組み合わせて用いることができる。

これらの具体例は、硫黄増感法については米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,656,955号等、還元増感法については米国特許第2,983,609号、同第2,419,974号、同第4,054,458号等、貴金属増感法については米国特許第2,399,083号、同第2,448,060号、英国特許第618,061号等の各明細書に記載されている。

本発明の塩臭化銀乳剤においては、硫黄増感もしくはセレン増感が、迅速現像性および処理安定性の点から好ましく用いられる。この増感に際しヒドロキシアザインデン化合物を存在させること

本発明においては、単分散乳剤を二種以上混合または重層して用いることが特に好ましい結果を与える。

### 2-5. ハロゲン化銀乳剤添加剤

本発明に用いる塩臭化銀乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分

子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Phot. Japan, No 16, P 30 (1966)に記載されたような酸素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酸素分解物も用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メル

カプトトリアジン類；たとえばオキサドリントリオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換(1,3,3a,7)テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許

3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。

本発明の写真材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像処理促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。たとえば米国特許2,400,532号、同2,423,549号、同2,716,062号、同3,617,280号、

同3,772,021号、同3,808,003号、英国特許1,488,991号に記載されたものを用いることができる。

## 2-6. 分光増感

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核。

即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377



号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であつてもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号に

教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であつてもよい。

添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-4}$  ~  $8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2 ~ 1.2  $\mu$ mの場合は約 $5 \times 10^{-3}$  ~  $2 \times 10^{-2}$ モルがより有効である。

### (3) 感光材料

#### 3-1. カラーカプラー

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) № 17643、VII-C ~ Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色（すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン）を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量

または2当量カプラーの具体例は前述のRD17643、VII-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のを本発明で好ましく使用できる。

本発明に使用できるイエローカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2,407,210号、同第2,875,057号および同第3,265,506号などに記載されている。本発明には、二当量イエローカプラーの使用が好ましく、米国特許第3,408,194号、同第3,447,928号、同第3,933,501号および同第4,022,620号、同第4,157,919号、同第4,401,752号、特開昭59-174839号、同59-214854号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは特公昭58-107139号、米国特許第4,146,396号、同第4,326,024号、RD18053 (1979年4月)、英国特許第1,425,020号、西独出願公開第2,219,917号、同第2,261,361号、同第2,329,587号および同第2,433,812号などに記載された窒素原子離脱

型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。 $\alpha$ -ビバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方 $\alpha$ -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性の、インタゾロン系もしくはシアノアセチル系、好ましくは5-ピラゾロン系およびピラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カプラーは3-位がアリアルミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号および同第3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリアルチオ基が特に好ましい。

また欧州特許第73,636号に記載のバラスト基を有する5-ピラゾロン系カブラーは高い発色濃度が得られる。ピラゾロアゾール系カブラーとしては、米国特許第3,061,432号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3,725,067号に記載されたピラゾロ(5,1-c)(1,2,4)トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220(1984年6月)および特開昭60-33552号に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)および特開昭60-43659号に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ(1,2-b)ピラゾール類は好ましく、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ(1,5-b)(1,2,4)トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカブラーとしては、疎水性で耐拡散性のナフトール系およびフェノール系のカブラーがあり、米国特許第2,474,293号

に記載のナフトール系カブラー、好ましくは米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号および同第4,296,200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カブラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カブラーの具体例は、米国特許第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号などに記載されている。

湿度および温度に対し堅牢なシアン色素を形成しうるカブラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3,772,002号に記載されたフェノール核のメター位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカブラー、米国特許第2,772,162号、同第3,758,308号、同第4,124,396号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号および欧州特許第121,365号などに記載された2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カブラー、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,451,559号および同第4,427,767号などに記載

された2-位にフェニルウレイド基を有しがつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カブラーなどである。欧州特許第161,626A号に記載されたナフトールの5-位にスルホンアミド基、アミド基などが置換したシアンカブラーもまた発色画像の堅牢性に優れており、本発明で好ましく使用できる。

### 3-2. 機能性カブラー

発色色素の不要吸収を補正するために、撮影用のカラー感材にはカラードカブラーを併用しマスキングを行うことが好ましい。米国特許第4,163,670号および特公昭57-39413号などに記載のイエロー着色マゼンタカブラーまたは米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号および英国特許第1,146,368号などに記載のマゼンタ着色シアンカブラーなどが典型例として挙げられる。その他のカラードカブラーは前述のRD17643、VI~C項に記載されている。

米国特許第4,553,477号、同第4,555,478号、同第4,557,998号、同第4,568,633号などに記載

のキレート色素を形成しうる配位子を離脱基に有するマスキング剤なども好ましく用いられる。

発色色素が適度に拡散性を有するカブラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカブラーは、米国特許第4,366,237号および英国特許第2,125,570号にマゼンタカブラーの具体例が、また欧州特許第96,570号および西独出願公開第3,234,533号にはイエロー、マゼンタもしくはシアンカブラーの具体例が記載されている。

色素形成カブラーおよび上記の特殊カブラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号および同第4,455,366号に記載されている。ポリマー化マゼンタカブラーの具体例は、英国特許第2,102,173号、米国特許第4,367,282号および同第3,926,436号に記載されている。又、水溶性を付与したポリマーカブラーとして特開昭60-218646号、同58-28744号、米国特許第4207109号、同第4215195号に記載のカブラーも好ましく使用される。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD I Rカプラーは現像速度を大きく遅らせない範囲では併用することが可能であり、R D 17643、W~F項に記載された特許のカプラーが有用である。現像抑制剤を放出するD I Rカプラーは画像の色再現性の観点からは有用であるが現像処理時に脱銀工程の迅速化の観点からは望ましくなく、実質的に含有しないことが望まれる。

本発明との組み合わせで好ましいものは、特開昭57-151944号に代表される現像液失活型；米国特許第4,248,962号および特開昭57-154234号に代表されるタイミング型、特開昭60-184248号に代表される反応型であり、特に好ましいものは、特開昭57-151944号、同58-217932号、特開昭60-218644号、同60-225156号、および同60-2333650号等に記載される現像液失活型D I Rカプラーおよび特願昭59-399653号等に記載される反応型D I Rカプラーである。

クロージャー№11449号(1973年10月)および同№24241(1984年6月)に記載の漂白促進剤離脱カプラーを用いると脱銀工程が早くなり特に好ましい。

### 3-3. 添加剤

本発明に使用できる現像主薬の酸化体スカベンジャーとしては、通常公知のハイドロキノン誘導体の他、米国特許第4,474,874号、特開昭59-5247号、米国特許第4,525,451号、米国特許第4,584,264号および同第4,447,523号に記載の化合物などが好ましく用いられる。

鮮鋭度向上のためには本発明のカプラーに加えてアンシャープマスク法もしばしば用いられる。例えばフランス特許第2260124号、特開昭61-201246号、同61-169843号などに記載がある。

### 3-4. 分散方法

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料中に導入でき、例えば固体分散法、アルカリ分散法、好ましくはラテックス分散法、より好ましくは水中油滴分散法などを典型

本発明の感光材料には、現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放出するカプラーを使用することができる。このような化合物の具体例は、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号に記載されている。ハロゲン化銀に対して吸着作用を有するような造核剤などを放出するカプラーは特に好ましく、その具体例は、特開昭59-157638号および同59-170840号などに記載されている。

その他、本発明の感光材料に用いることができるカプラーとしては、競争カプラー(例えば米国特許第4,130,427号などに記載のあるカプラー)、多当量カプラー(例えば米国特許第4,283,472号、同4,338,393号、同4,310,618号などに記載のあるカプラー)、D I Rレドックス化合物放出カプラー(例えば特開昭60-185950号に記載のあるカプラー)、離脱後復色する色素放出カプラー(例えばヨーロッパ公開特許第173,302号に記載のあるカプラー)等が挙げられる。

更に、特開昭61-201247号、リサーチ・ディス

例として挙げるができる。水中油滴分散法では、沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒および低沸点のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液または両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水またはゼラチン水溶液など水性媒体中に微細分散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。分散には転相を伴ってもよく、また必要に応じて補助溶媒を蒸留、スードル水洗または限外濾過法などによって除去または減少させてから塗布に使用してもよい。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

### 3-5. 層構成、ISO感度

本発明の感光材料は天然色カラー写真材料として使用するのが好ましい。このため通常ハロゲン化銀の感色性と余色に発色するカプラーとを組み合わせる。イエローカプラーを有する青感色ハロゲ

ン化銀乳剤層、マゼンタカブラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層およびシアンカブラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層透明支持体に設けた撮影用材料とすることができる。ここで撮影用とは、携帯用のカメラ内に入れて使用されるものをいう。

本発明は携帯用カメラ内に装填して使用するための写真感光材料、すなわち撮影用の写真感光材料に適用することが望ましい。このため、必要とされる露光寛容度を具備し、感度、鮮鋭度などの望ましい写真特性を改良するために、感色性が実質的に同じであって、感光度を異にする少なくとも2層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を設けた写真感光材料とすることが好ましい。

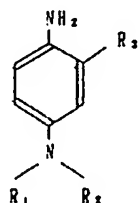
本発明に従うとISO感度25以上3200に至るまでの高感度のネガ型撮影用カラー感光材料が得られる。本発明で得られる撮影用感光材料は従来のカラーペーパーで使用されているハロゲン化銀に似てヨウ化銀を含まないことも手伝って、ネガ・ペーパーの共通処理に適する。

トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、*p*-(1-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

#### 4-2. N-ヒドロキシアシル置換-p-フェニレンジアミン誘導体

本発明の目的とする処理の簡易迅速化の観点から、本発明の感光材料に対し、特に現像速度が大きく、且つ低補充処理においても現像活性の変動の小さいものが好ましく、具体的には3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンを代表例とする一般式(1)で表わされる現像主薬が好ましい。

一般式(1)



式中R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~6)又はR<sub>2</sub>を表わし、R<sub>2</sub>は

#### 3-6. 塗布銀量

本発明の感光材料では塗布銀量は1平方メートル当たり約3~10gが好ましい。ハロゲン化銀の塗布量が少量であることは、発色現像ばかりでなく脱銀過程の迅速化にきわめて有利である。

#### (4) 現像処理方法

##### 4-1. 発色現像液

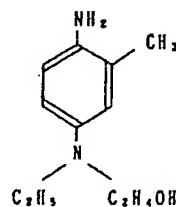
本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、芳香族第1級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。芳香族第1級アミン系発色現像主薬としては、アミノフェニル系化合物も有用ではあるが、通常は*p*-フェニレンジアミン系化合物が通しており、その例として3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、*p*-

-(R<sub>1</sub>O)-、-(R<sub>2</sub>O)-、-R<sub>3</sub>を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一であってもよいアルキレン基(好ましくは炭素数1~4)を表わし、m、nはそれぞれ0又は1~4の整数で同時に0になることはない。R<sub>4</sub>は水素原子、アリール基(好ましくは炭素数6~8)又はアルキル基(好ましくは炭素数1~6)を表わす。R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アシルアミド基、又はアミノ基を表わす。

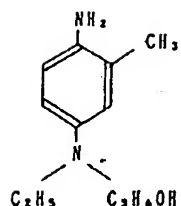
R<sub>3</sub>に好まれる炭素数は好ましくは1~4である。

以下に一般式(1)で表わされる化合物の具体例を記す。

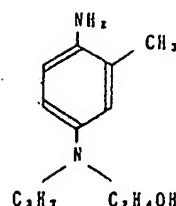
(1)



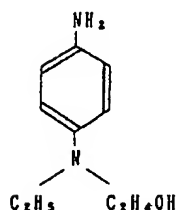
(2)



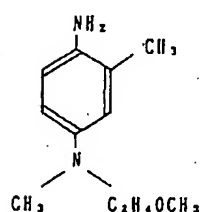
(5)



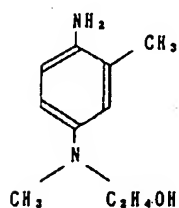
(3)



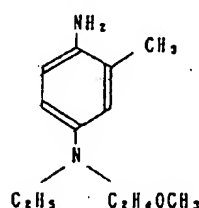
(6)



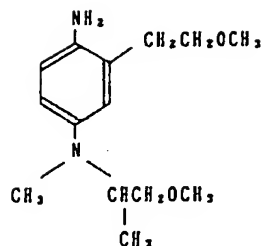
(4)



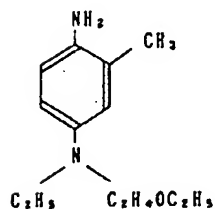
(7)



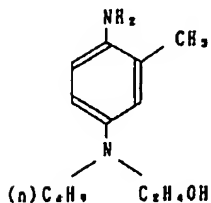
(8)



(9)



(10)



あたり 1 g ~ 30 g、好ましくは 2 g ~ 20 g、特に好ましくは 3 g ~ 10 g の範囲で使用される。

一般式 (1) で表わされる化合物をはじめとする発色現像主薬は単独で使用するが多いが、必要に応じて同一一般式の主薬同士または異種主薬と組合せて用いることもでき、例えば 3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンと 3-エチル-4-アミノ-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリンとの組合せや 3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンと 3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリンとの組合せを挙げることができる。

#### 4-3. 発色現像液添加剤

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のような pH 緩衝液；塩化物、臭化物、沃化物、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤；ヒドロキシルア

これらの発色現像主薬は一般に発色現像液 1 ℓ

ミン、ジエチルヒドロキシルアミン、トリエタノールアミン、西独特許出願 (O L S) 第2622950号に記載の化合物、特願昭61-265149号に記載の化合物、亜硫酸塩または重亜硫酸塩のような保恒剤；ジエチレングリコールのような有機溶媒；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類、チオシアン酸塩、3,6-チアオクタン-1,8-ジオールのような現像促進剤；競争カプラー；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬；粘性付与剤；エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、N-ヒドロキシメチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸および、特開昭58-195845号記載の化合物などに代表されるアミノポリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸、リサーチ・ディスクロージャー18170(1979年5月)記載の有機ホスホン酸、アミノトリス(メチレンホスホン酸)エ

チレンジアミン-N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸などのアミノホスホン酸、特開昭52-102726号、同53-42730号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号、およびリサーチ・ディスクロージャー18710号(1979年5月)記載のホスホノカルボン酸などのキレート剤を含有することができる。

発色現像液のpHは通常1~13の範囲であるが、好ましくは9~12であり、特に好ましくは9.5~11.5の範囲である。又、処理における温度は25~50℃の範囲が採用されるが、迅速化の上で好ましくは30~50℃、特に好ましくは35~45℃の範囲が採用される。

本発明の感光材料の処理に際し、発色現像液は $1 \times 10^{-3}$ モル/l~ $2 \times 10^{-1}$ モル/lの水溶性塩化物を含有することが好ましく特に $5 \times 10^{-3}$ モル/l~ $5 \times 10^{-2}$ モル/l含有することが好ましい。水溶性塩化物としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムを用いることが好ましい。

本発明の感光材料を連続的に処理する場合、発色現像液は補充しながら継続して使用することができるが、その補充量は本発明の感光材料100cm<sup>2</sup>当たり1~10mlが好ましい。更にカブリ防止のため、 $3 \times 10^{-3}$ モル/l~ $3 \times 10^{-2}$ モル/lの水溶性臭化物を含有させることも好ましく、このような水溶性臭化物としては臭化カリウム、臭化ナトリウムを用いることが好ましい。

本発明の現像処理方法においては、実質的にヨウダイオンを含まない発色現像液を用いることが好ましい。ここで実質的に含まないとは1.0mg/l以下のヨウダイオン含量をいう。

また本発明において、発色現像液は、その空気酸化が防止でき保恒性が維持できる限り、亜硫酸塩を含まないことが好ましい。無水亜硫酸として1リッターあたり4g以下が好ましく、2g以下更に好ましくは1g以下とすることによって発色色素濃度の向上が得られる。

これらの発色現像液による処理時間は10秒~3分で行なわれ、好ましくは10秒~2分、特に

好ましくは20秒~1分30秒である。

#### 4-4. 脱銀工程

本発明の感光材料は発色現像後、脱銀処理される。脱銀処理は、漂白液と定着液の2浴を用いる方法、特開昭61-75352号に記載の漂白液と漂白定着液の2浴を用いる方法、特開昭61-51143号に記載の定着液と漂白定着液の2浴を用いる方法、更には漂白定着液1浴で行なう方法のいずれによっても実施することができる。但し、簡易迅速化の目的から本発明の感光材料は、単槽または複数槽の漂白定着浴で処理されることが好ましい。

漂白液、漂白定着液に用いられる漂白剤としては、第2鉄塩、過硫酸塩、重クロム酸塩、臭素酸塩、赤血塩、アミノポリカルボン酸第2鉄錯塩などが挙げられるが、本発明の感光材料に関しては、アミノポリカルボン酸第2鉄錯塩を用いることが好ましい。

以下に好ましいアミノポリカルボン酸第2鉄錯塩の例を記す。

#### (II) エチレンジアミン四酢酸第2鉄錯塩

- (2) ジエチレントリアミン五酢酸第2鉄錯塩
- (3) シクロヘキサンジアミン四酢酸第2鉄錯塩
- (4) イミノ二酢酸第2鉄錯塩
- (5) メチルイミノ二酢酸第2鉄錯塩
- (6) 1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄錯塩
- (7) グリコールエーテルジアミン四酢酸第2鉄錯塩

以上のアミノポリカルボン酸第2鉄錯塩は、これらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩の形で使用されるのが通常であり、特にアンモニウム塩として使用することが好ましい。

漂白液及び漂白定着液におけるアミノポリカルボン酸第2鉄錯塩の濃度は0.05～1モル/lであり好ましくは0.1～1モル/l、特に好ましくは0.1～0.5モル/lである。

又、漂白液又は漂白定着液には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例としては、米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-

1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。

その他、漂白液又は漂白定着液には、臭化物（例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム）または塩化物（例えば塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム）または沃化物（例えば沃化アンモニウム）の再ハロゲン化剤を含むことができる。必要に応じ硼酸、硼砂、メタ硼酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜磷酸、磷酸、磷酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸などのpH緩衝能を有する1種類以上の無機酸、有機酸およびこれらのアルカリ金属またはアンモニウム塩または、硝酸アンモニウム、グアニジンなどの腐蝕防止剤などを添加することができる。

漂白定着液又は定着液に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩；チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチ

37418号、同53-65732号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャー17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載されている如きチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリエチレンオキサイド類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42434号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号および同58-163940号記載の化合物および沃素、臭素イオン等を挙げることができる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第

オシアン酸塩；エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。

1l当りの定着剤の量は0.3～2モルが好ましく、特に0.8～1.5モル、が好ましい。

漂白定着液又は定着液のpH領域は、3～10が好ましく、更には5～9が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れかつステインが発生し易くなる。又、漂白液におけるpHは4～7であり、好ましくは4.5～6.5である。pH4以下では前記シアン色素のロイコ化、pH7以上では脱銀遅れが発生する。

pHを調整するためには、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、重炭酸塩、アンモニア、苛性

カリ、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を添加する事ができる。

漂白定着液や定着液は、保恒剤として亜硫酸塩（例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム）、重亜硫酸塩（例えば重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム）、メタ重亜硫酸塩（例えばメタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム）等の亜硫酸イオン放出化合物を含有する。これらの化合物は亜硫酸イオンに換算して約0.02～0.50モル/l含有させることが好ましく、更に好ましくは0.04～0.40モル/lである。

保恒剤としては、亜硫酸塩の添加が一般的であるが、その他、アスコルビン酸や、カルボニル重亜硫酸付加物、あるいは、カルボニル化合物等を用いることもできる。

脱銀処理の温度は、ゼラチン膜の過度の軟化、処理液の劣化等が問題にならない限り、高温であることが好ましい。通常選択し得る具体的な温度

～6が好ましく、特に2～4が好ましい。

多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少でき、例えば感光材料1m当たり0.5L～1L以下が可能であるが、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特願昭61-131632号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特願昭60-105487号に記載のベンゾトリアゾール、その他堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」、に記載の殺菌剤を用いることもできる。

更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート

範囲は30～50℃である。又、脱銀処理の時間は採用する脱銀処理方法により若干の相違はあるが、通常4分以下であり、好ましくは30秒～3分である。

#### 4-5. 水洗・安定化

本発明の写真感光材料は、定着又は漂白定着等の脱銀処理液、水洗及び/又は安定化処理をするのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル オブ ザ ソサエティ オブ モーション ピクチャー アンド テレヴィジョン エンジニアズ (Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers) 第64巻、P. 248～253 (1955年5月号)に記載の方法で、もとめることができる。通常多向流方式における段数は2

剤を用いることができる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり好ましくは、5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。

以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずに直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した膜pHに調整するための緩衝剤や、アンモニウム化合物があげられる。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防黴性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防黴剤を用いることができる。

更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。本発明の感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭57-8543号、58-14834号、59-



184343号、60-220345号、60-238832号、60-239784号、60-239749号、61-4054号、61-118749号等に記載の公知の方法を、すべて用いることができる。

その他、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、ビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。

水洗及び／又は安定化工程に用いた液は、更に前工程に用いることもできる。この例として多段向流方式によって削減した水洗水のオーバーフローを、その前浴の漂白定着浴に流入させ、漂白定着液には濃縮液を補充して、廃液量を減らすことがあげられる。

#### 4-6. 現像処理方法

本発明の現像処理方法で多量の感光材料を処理する場合は連続処理とすることが望ましい。ディスク形状のフィルムなどにあつては、一定浴に露光済の感光材料を置き、発色現像、漂白定着、水洗・安定化処理を順次行なうこともできるが、ロ

ール状の撮影フィルムやカラーペーパーは、これらの処理浴の中に感光材料を順次搬送する方式が好ましい。搬送方式にはガイドフィルム方式、ローラー搬送、ラック誘導方式などがある。

長尺の感光材料を連続的に現像処理するとき、処理浴に処理液を補充し、処理に基づく消費成分の補給、感光材料からの溶出成分の処理液蓄積に伴う弊害の除去などを行う。また現像液の空気酸化による組成変化も補正することが望ましい。補充液を少なくして廃棄液量を少なくすることが工夫されてきている。特に水洗・安定化液のオーバーフロー液の前工程での利用は前述の通りであり、さらに現像液のオーバーフロー液を漂白定着浴で利用することもできる。

本発明においては、現像、脱銀、水洗および／又は安定化工程からなる処理において、処理時間の合計を1～9分とすることができる。

本発明の現像処理時間は現像開始から乾燥終了までをさらに短く約1～5分とすることができ、好ましくは1～3.5分、さらに好ましくは120

秒以内とする。

#### 実施例1

三酢酸セルロース支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる試料101を作成した。

##### 第1層：乳剤層

純臭化銀乳剤（粒子サイズ0.7 $\mu$ 、八面体粒子）

銀塗布量 4.0 g/m<sup>2</sup>

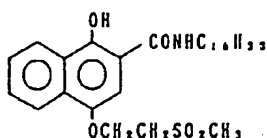
カブラーA 銀1モルに対し 0.1モル

##### 第2層：保護層

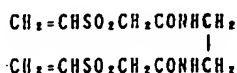
ポリメチルメタクリレート粒子（直径約1.5 $\mu$ m）を含むゼラチン層各層には上記組成物の他にゼラチン硬膜剤H-1及び界面活性剤を添加した。

試料を作成するのに用いた化合物

##### カブラーA



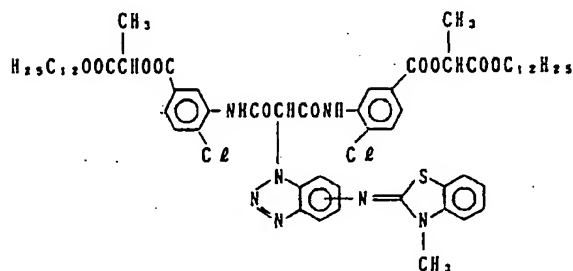
H-1



##### 試料102～116の作製

試料101において、純臭化銀乳剤のかわりに粒子サイズ、サイズ分布が同じで沃化銀を均一に1モル%、2モル%、4モル%含む乳剤を表1のように用い、又、カブラーAのかわりに本発明の化合物、DIRカブラーBなどを表1のように添加した乳化物を用いて、試料102～116を作製した。

##### DIRカブラーB



以上の如くして得られた試料101～116に対し通常のセンチメートルをおこない、更に矩型波バターンをソフトX線で露光し、マイクロ濃度計で測定してエッジ効果を評価した。

ここで用いた現像処理は下記の条件で38℃で

行った。

	処理 I	処理 II
1. カラー現像…	1 分 5 秒	2 分 10 秒
2. 漂 白…	2 分	2 分
3. 水 洗…	2 分	2 分
4. 定 着…	2 分	2 分
5. 水 洗…	1 分 15 秒	1 分 15 秒
6. 安 定…	1 分 15 秒	1 分 15 秒

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

カラー現像液

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0 g
1-ヒドロキシエチリデン-	3.0 g
1,1-ジホスホン酸	
亜硫酸ナトリウム	4.0 g
炭酸カリウム	30.0 g
臭化カリウム	1.4 g
ヨウ化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4 g

水を加えて 1.0 l:

表1で明らかなように本発明の試料は現像時間1分5秒ではほぼD<sub>max</sub>に到達し現像時間変動による階調変動、D<sub>max</sub>の変動も少なく、迅速性、安定性にすぐれており、更にエッジ効果も大きいことがわかる。

3-メチル-4-アミノ-N-

エチル-N-β-ヒドロキシ

エチルアニリン硫酸塩	4.5 g
水を加えて	1.0 l
pH	10.05
漂白液	
臭化アンモニウム	160.0 g
アンモニア水(28%)	25.0 ml
エチレンジアミン-四酢酸	
ナトリウム塩	130.0 g
氷酢酸	14.0 ml
水を加えて	1.0 l
定着液	
テトラポリリン酸ナトリウム	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	4.0 g
チオ硫酸アンモニウム(70%)	175.0 ml
重亜硫酸ナトリウム	4.6 g
水を加えて	1.0 l
安定液	
ホルマリン	8.0 ml

表 1

試料No	第1層の乳剤のヨード含有量 (モル%)	添加カプラー	D18 カプラー-B添加量 (モル%対カプラー-A)	r 処理II/処理I*	Dm 処理II/処理I**	エッジ効果*** (処理I)
101 (比較例)	0	A	—	1.1	1.0	0.97
102 "	1.0	"	—	1.2	1.05	0.98
103 "	2.0	"	—	1.3	1.1	0.97
104 "	4.0	"	—	1.6	1.5	0.97
105 "	0	"	2.0	1.5	1.5	1.15
106 "	1.0	"	"	1.7	1.6	1.20
107 "	2.0	"	"	2.0	1.8	1.22
108 "	4.0	"	"	2.2	2.2	1.25
109 (本発明)	0	(2)	—	1.1	1.0	1.20
110 "	1.0	"	—	1.2	1.0	1.22
111 "	2.0	"	—	1.3	1.1	1.20
112 (比較例)	4.0	"	—	1.6	1.5	1.19
113 (本発明)	0	(6)	—	1.0	1.0	1.19
114 "	1.0	"	—	1.1	1.1	1.20
115 "	2.0	"	—	1.3	1.2	1.22
116 (比較例)	4.0	"	—	1.5	1.5	1.22

\* 特性曲線の傾きの比率

\*\* 20 CNSの露光をしたところをDmとした。

\*\*\* 500 μmと20 μmの露度の比 D20 μ/D500 μをとった。

130

## 実施例 2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料201を作成した。

(感光層の組成)

塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀の g/m 単位で表した量を、またカプラー、添加剤およびゼラチンについては g/m 単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

## 第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	...	0.2
ゼラチン	...	1.3
ExM-8	...	0.06
UV-1	...	0.1
UV-2	...	0.2
Solv-1	...	0.01
Solv-2	...	0.01

## 第2層 (中間層)

微粒子臭化銀

(平均粒径 0.07 μ) ... 0.10

ゼラチン ... 1.5

UV-1 ... 0.06

UV-2 ... 0.03

ExC-2 ... 0.02

ExF-1 ... 0.004

Solv-1 ... 0.1

Solv-2 ... 0.09

## 第3層 (第1赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (AgI 2モル%、内部高 AgI 型、球相当径 0.3 μ、球相当径の変動係数 29%、正常晶、双晶混合粒子、直径/厚み比 2.5)

塗布銀量 ... 0.4

ゼラチン ... 0.6

ExS-1 ...  $1.0 \times 10^{-4}$ ExS-2 ...  $3.0 \times 10^{-4}$ ExS-3 ...  $1 \times 10^{-5}$

E x C - 3	...	0.06
E x C - 4	...	0.06
E x C - 2	...	0.03
S o l v - 1	...	0.03
S o l v - 3	...	0.012

## 第4層(第2赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 5 モル%、内部高 A g l  
型、球相当径  $0.7 \mu$ 、球相当径の変動係数  
25%、正常品、双晶混合粒子、直径/厚み  
比4)

塗布銀量	...	0.7
E x S - 1	...	$1 \times 10^{-4}$
E x S - 2	...	$3 \times 10^{-4}$
E x S - 3	...	$1 \times 10^{-5}$
E x C - 3	...	0.24
E x C - 4	...	0.24
E x Y - 14	...	0.06
E x C - 2	...	0.04
S o l v - 1	...	0.15
S o l v - 3	...	0.02

型、球相当径  $0.3 \mu$ 、球相当径の変動係数  
28%、正常品、双晶混合粒子、直径/厚み  
比2.5)

塗布銀量	...	0.30
E x S - 4	...	$5 \times 10^{-4}$
E x S - 6	...	$0.3 \times 10^{-4}$
E x S - 5	...	$2 \times 10^{-4}$
ゼラチン	...	1.0
E x M - 9	...	0.2
E x Y - 14	...	0.03
E x M - 8	...	0.03
S o l v - 1	...	0.5

## 第8層(第2緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 4 モル%、内部高 A g l  
型、球相当径  $0.6 \mu$ 、球相当径の変動係数  
38%、正常品、双晶混合粒子、直径/厚み  
比4)

塗布銀量	...	0.4
E x S - 4	...	$5 \times 10^{-4}$
E x S - 5	...	$2 \times 10^{-4}$

## 第5層(第3赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 10 モル%、内部高 A g l  
型、球相当径  $0.8 \mu$ 、球相当径の変動係数  
16%、正常品、双晶混合粒子、直径/厚み  
比1.3)

塗布銀量	...	1.0
ゼラチン	...	1.0
E x S - 1	...	$1 \times 10^{-4}$
E x S - 2	...	$3 \times 10^{-4}$
E x S - 3	...	$1 \times 10^{-3}$
E x C - 5	...	0.05
E x C - 6	...	0.1
S o l v - 1	...	0.01
S o l v - 3	...	0.05

## 第6層(中間層)

ゼラチン	...	1.0
C p d - 1	...	0.03
S o l v - 1	...	0.05

## 第7層(第1緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 2 モル%、内部高 A g l

E x S - 6	...	$0.3 \times 10^{-4}$
E x M - 9	...	0.25
E x M - 8	...	0.03
E x M - 10	...	0.015
E x Y - 14	...	0.01
S o l v - 1	...	0.2

## 第9層(第3緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 6 モル%、内部高 A g l  
型、球相当径  $1.0 \mu$ 、球相当径の変動係数  
80%、正常品、双晶混合粒子、直径/厚み  
比1.2)

塗布銀量	...	0.85
ゼラチン	...	1.0
E x S - 7	...	$3.5 \times 10^{-4}$
E x S - 8	...	$1.4 \times 10^{-4}$
E x M - 11	...	0.01
E x M - 12	...	0.03
E x M - 13	...	0.20
E x M - 8	...	0.02
S o l v - 1	...	0.20

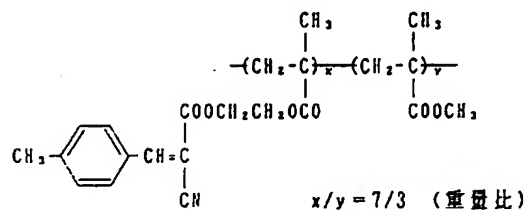
S o l v - 2	...	0.05
第10層 (イエローフィルター層)		
ゼラチン	...	1.2
黄色コロイド銀	...	0.08
C p d - 2	...	0.1
S o l v - 1	...	0.3
第11層 (第1青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤 (A g l 4モル%、高A g l型、 球相当径0.5 $\mu$ 、球相当径の変動係数15%、 8面体粒子)		
塗布銀量	...	0.4
ゼラチン	...	1.0
E x S - 9	...	$2 \times 10^{-4}$
E x Y - 16	...	0.9
E x Y - 14	...	0.02
S o l v - 1	...	0.2
第12層 (第2青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤 (A g l 10モル%、内部高A g l 型、球相当径1.3 $\mu$ 、球相当径の変動係数 25%、正常品、双晶混合粒子、直径/厚み		

C p d - 4 ... 0.5

各層には上記の成分の他に、界面活性剤を塗布  
助剤として添加した。以上のようにして作成した  
試料を試料201とした。

次に本発明に用いた化合物の化学構造式または  
化学名を下に示した。

U V - 1



U V - 2



- ・Solv-1 リン酸トリクレジル
- ・Solv-2 フタル酸ジブチル
- ・Solv-3 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)

比4.5)

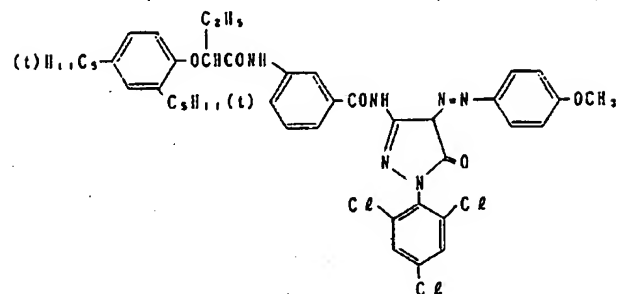
塗布銀量	...	0.5
ゼラチン	...	0.6
E x S - 9	...	$1 \times 10^{-4}$
E x Y - 16	...	0.25
S o l v - 1	...	0.07
第13層 (第1保護層)		
ゼラチン	...	0.8
U V - 1	...	0.1
U V - 2	...	0.2
S o l v - 1	...	0.01
S o l v - 2	...	0.01

第14層 (第2保護層)

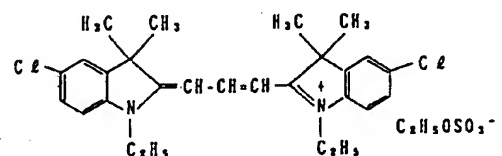
微粒子臭化銀 (平均粒径0.07 $\mu$ )

...	...	0.5
ゼラチン	...	0.45
ポリメチルメタクリレート粒子 (直径1.5 $\mu$ )		
...	...	0.2
H - 1	...	0.4
C p d - 3	...	0.5

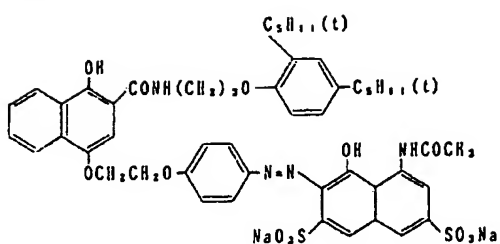
E x M - 8



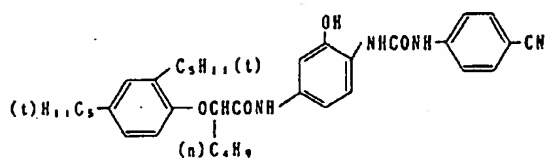
E x F - 1



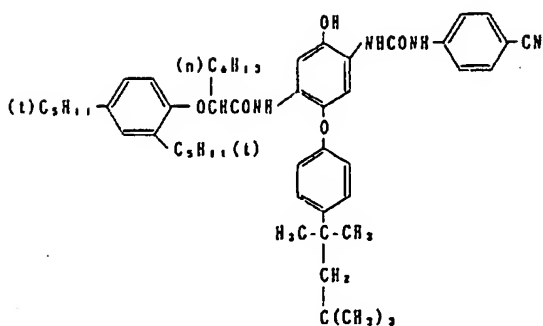
E x C - 2



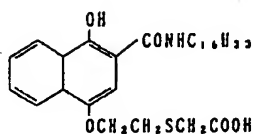
E x C - 3



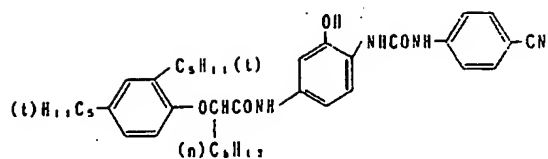
E x C - 5



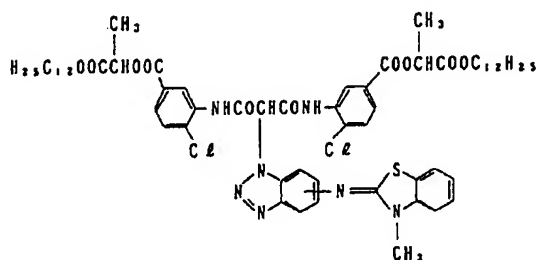
E x C - 6



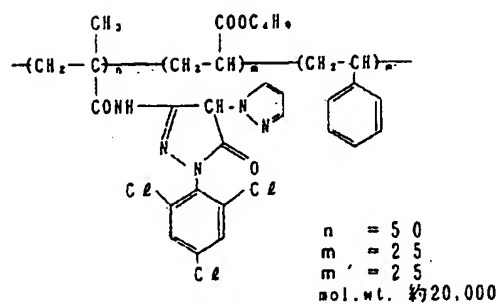
E x C - 4



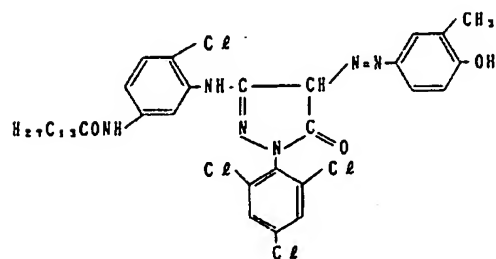
E x Y - 14



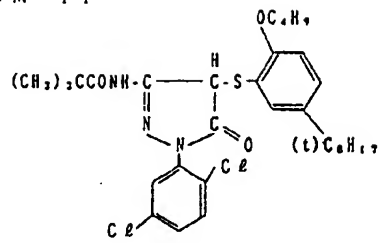
E x M - 9



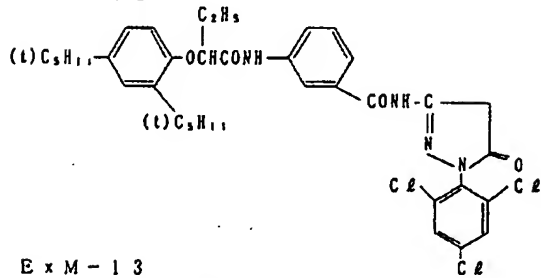
E x M - 10



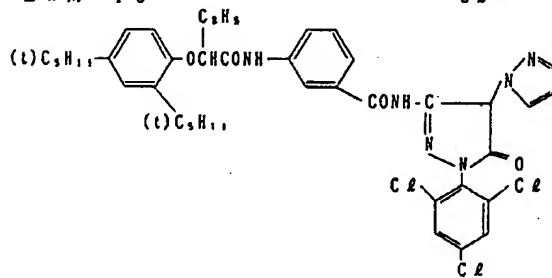
E x M - 1 1



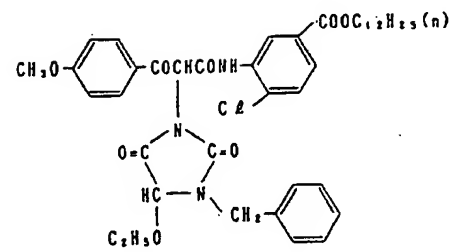
E x M - 1 2



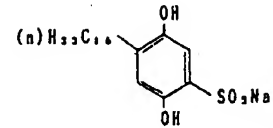
E x M - 1 3



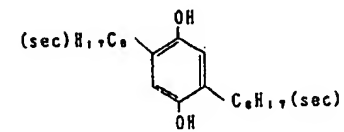
E x Y - 1 6



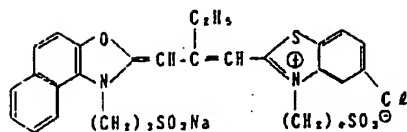
C p d - 1



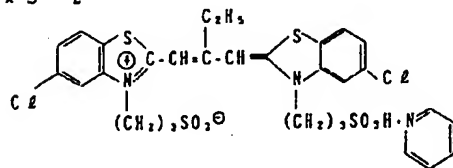
C p d - 2



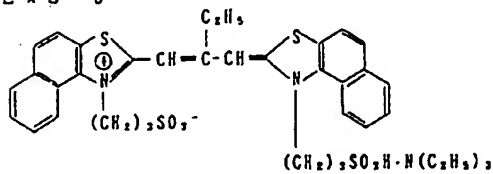
E x S - 1



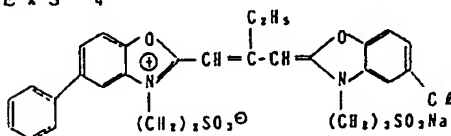
E x S - 2



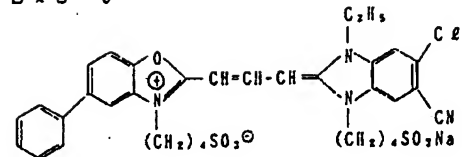
E x S - 3



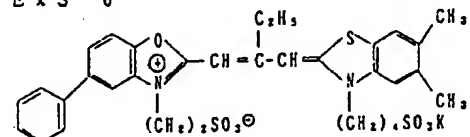
E x S - 4



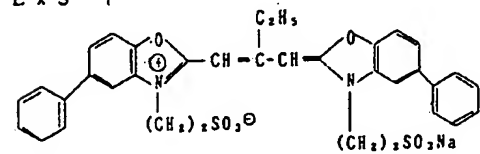
E x S - 5



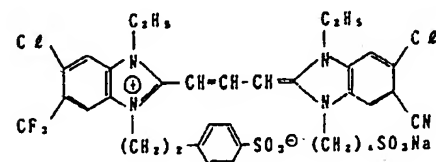
E x S - 6



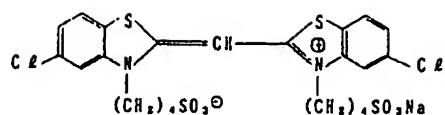
E x S - 7



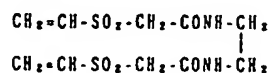
E x S - 8



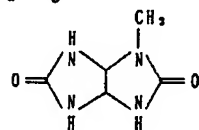
Ex S - 9



H - 1



C p d - 3



C p d - 4

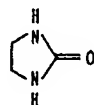


表 2 試料に使用した乳剤の沃化銀含量

試料№	201	202	203	204
第 3 層	(%) 2	2	1	0
4 層	5	2	2	0
5 層	10	4	2	0
7 層	2	2	0	0
8 層	4	2	2	0
9 層	6	4	2	0
11層	4	2	2	0
12層	10	4	2	0
平均沃化銀含量 (加重平均)	6.2	2.3	1.8	0

## 試料 202 ~ 204 の作製

試料 201 において感光性ハロゲン化銀乳剤の沃化銀含量を表 2 のように変更した以外、試料 201 と同様にして作成した。

## 試料 205 の作製

試料 201 において第 4 層の DIR カプラー-ExY-14, ExC-3, ExC-4 を除去し、かわりに本発明の化合物(4)を ExC-3, ExC-4 の合計量と等モルになるように添加し、第 7 層、第 8 層の ExY-14, ExM-9 を除去し、本発明の化合物(22)を ExM-9 と等モルおきかえし、更に第 11 層の ExY-14, ExY-16 を除去し本発明の化合物(23)を ExY-16 と等モルおきかえた以外試料 201 と同様にして作製した。

## 試料 206 ~ 208 の作製

試料 205 と同様のカプラーおきかえを試料 202, 204 についておこなった以外試料 205 と同様にして作成した。

## 試料 209 ~ 212 の作製

試料 205 ~ 208 の本発明の化合物(4), (22), (23)のかわりにそれぞれ(11), (40), (11)を等モルおきかえし、その他は 205 ~ 208 と同様にして作成した。

得られた試料 201 ~ 212 を実施例 1 の処理 I、処理 II、および下記の処理 III にてランニング

処理をおこなった。

実施例 1 と同様に処理 I、II の r 比をとり更に処理 I、III の Da の動きを評価して、処理依存性の尺度とした。又、エッジ効果を評価して鮮鋭度の尺度とし、又、粒状性の尺度として RMS 粒状性を評価した。表 3 に結果を示した。

本発明の試料は r, Da の処理時間依存性がきわめて小さく、かつエッジ効果も十分に出ていることがわかる。また、DIR カプラーを用いた時に比べ、粒状性の悪化はわずかである。

なお、本発明の試料につき JIS 規格に基いて ISO 感度を算出したところ ISO 50 以上あった。

又、試料 201 ~ 212 を下記の処理工程 IV に通したところ本発明の試料は十分な発色濃度を与えた。



表 3

試料地	平均汚濁含量 (モル%)	本発明のカブラー	赤泥層の $r$ (処理II/処理I)	赤泥層の $D_m$ (処理I)	赤泥層の $D_m$ (処理III)	赤泥層のエッジ効果 (処理III)	赤泥層のRMS粒状性* (処理III)
201 (比較例)	6.2	—	1.9	0.55	0.31	1.62	0.032
202 "	2.3	—	1.6	0.63	0.42	1.58	0.038
203 "	1.8	—	1.5	0.69	0.50	1.40	0.046
204 "	0	—	1.4	0.74	0.63	1.42	0.052
205 "	6.2	(4), (22), (23)	1.4	0.85	0.65	1.61	0.033
206 "	2.3	" " "	1.3	0.90	0.73	1.60	0.040
207 (本発明)	1.8	" " "	1.1	1.21	1.10	1.56	0.040
208 "	0	" " "	1.0	1.23	1.21	1.56	0.041
209 (比較例)	6.2	(1), (40), (11)	1.5	0.87	0.61	1.60	0.036
210 "	2.3	" " "	1.3	0.92	0.75	1.61	0.041
211 (本発明)	1.8	" " "	1.1	1.20	1.11	1.53	0.039
212 "	0	" " "	1.0	1.19	1.18	1.54	0.040

\* 2CHSの露光を与えた点のRMS粒状性を示した。(測定アパーチャー48 $\mu\phi$ )

## 処理工程 III

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	1分	38℃	10 ml	4 l
漂白定着	1分	38℃	20 ml	4 l
水洗(1)	15秒	38℃	(2)から(1)への向流補充 10 ml	2 l
水洗(2)	15秒	38℃		2 l
乾燥	30秒	65℃		

\* 3.5 mm巾の試料1 m長さ当りの補充量である。

次に各処理液(母液および補充液)の組成を記す。

発色現像液(単位 g)

	母液	補充液
水	900 ml	900 ml
塩化カリウム	1.0	1.0
炭酸カリウム	34.6	38.0
重炭酸ナトリウム	1.8	2.0
エチレンジアミン-	1.0	1.2

N,N,N,N-テトラメ

チレンホスホン酸

トリエチレンジアミン 5.3 6.0

(1,4-ジアザビシク  
ロ[2,2]オクタン)

ジエチルヒドロキシル 4.2 5.5

アミン

3-メチル-4-アミ 4.6 7.5

ノ-N-エチル-N

- $\beta$ -ヒドロキシエ

チリアニリン硫酸塩

水酸化カリウムを pH10.05 pH10.15

加えて

水を加えて 1.0 l 1 l

(漂白定着液)母液、補充液共通(単位 g)

エチレンジアミン四酢酸 90.0

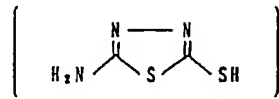
第二鉄アンモニウム

二水塩

エチレンジアミン四酢酸 10.0

二ナトリウム塩

亜硫酸ナトリウム 12.0 ;  
 チオ硫酸アンモニウム 260.0 ml  
 水溶液 (70%)  
 酢酸 (98%) 5.0 ml  
 漂白促進剤 0.01 モル



水を加えて 1.0 L  
 pH 6.0  
 水洗液 母液、補充液共通  
 イオン交換水 1 l  
 (水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(三菱化成御製ダイヤイオンSK-1B)とOH型強塩基性アニオン交換樹脂(同ダイヤイオンSA-10A)を体積比1:1.5で充てんした混床式カラムに通水し、カルシウム及びマグネシウムを3 mg/l以下に処理したもの)  
 二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20mg  
 硫酸ナトリウム 150mg

ポリオキシエチレン-p-モノノ 300mg;  
 ニルフェニルエーテル  
 (平均重合度10)  
 pH 6.5~7.5

以上の処理を行なって処理液組成が平衡に達した後、連続処理に供したと同一試料をJIS規格に基づき露光経時後、この処理液で処理した。

## 処理工程 IV

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	30秒	42℃	20 ml	4 l
漂白定着	30秒	42℃	20 ml	4 l
水洗(1)	10秒	42℃	] (2)から(1)への向流補充 20 ml	2 l
水洗(2)	10秒	42℃		2 l
乾燥	30秒	65℃		

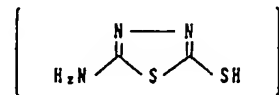
\* 3.5 mm巾の試料1 m長さ当りの補充量である。

次に各試料液の組成を記す。

## 発色現像液 (単位 g)

	母液	補充液
水	900 ml	900 ml
塩化カリウム	2.0	2.0
炭酸カリウム	34.6	38.0
重炭酸ナトリウム	1.0	1.5
エチレンジアミン	2.0	2.4
N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸		
トリエチレンジアミン	5.3	6.0
(1,4-ジアザビシクロ(2,2)オクタン)		
ジエチルヒドロキシルアミン	4.2	5.5
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩	6.0	8.0
水酸化カリウムを	pH10.2	pH10.3
加えて		

	母液	補充液
水を加えて	1 l	1.2 l
漂白定着液		
水	600 ml	600 ml
エチレンジアミン	90.0	100.0
四酢酸第2鉄アンモニウム		
二水塩		
エチレンジアミン	10.0	10.0
四酢酸二ナトリウム塩		
亜硫酸アンモニウム	10.0	12.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	260.0 ml	270.0 ml
漂白促進剤	0.01モル	0.015モル



酢酸を加えて pH5.5 pH5.0  
 水を加えて 1.0 l 1.0 l

水洗液 母液、補充液共通

イオン交換水

1 ℓ

(水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(三菱化成製ダイヤイオンSK-18)とOH型強塩基性アニオン交換樹脂(同ダイヤイオンSA-10A)を体積比1:1.5で充てんした混床式カラムに通水し、カルシウム及びマグネシウムを3mg/ℓ以下に処理したもの)

二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20mg

硫酸ナトリウム 150mg

ポリオキシエチレン-p-モノノ 300mg

ニルフェニルエーテル

(平均重合度10)

pH

6.5~7.5

以下に本発明の好ましい実施態様を示す。

- (1) 一般式(I)において、Aが発色現像用カプラー残基であり、a=0である特許請求の範囲第1項のハロゲン化銀カラー写真材料。
- (2) 一般式(I)においてB、およびB<sub>1</sub>で表わされる酸化還しうる残基が一般式(V)で表わ

される特許請求の範囲第1項記載のカラー写真材料。

- (3) 平均沃化銀含有率が好ましくは0.5モル%以下である特許請求の範囲第1項記載カラー写真材料。
- (4) 沃化銀を含まない感光性ハロゲン化銀からなる特許請求の範囲第1項記載のカラー写真材料。
- (5) 1平方メートルあたりの塗布銀量が約3~10gである特許請求の範囲第1項記載のカラー写真材料。
- (6) 感色性が実質的に同じであって感光度を異にする少なくとも2層に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する特許請求の範囲第1項記載のカラー写真材料。
- (7) 現像抑制剤放出カプラーを実質的に含有しない特許請求の範囲第1項記載のカラー写真材料。
- (8) ネガ型の写真感光材料である特許請求の範囲第1項記載のカラー写真材料。
- (9) 脱銀が漂白定着液によって行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のハロゲ

ン化銀カラー写真材料の処理方法。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

第1頁の続き

⑭発明者	安 倍	章	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会 社内
⑮発明者	高 田	俊 二	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会 社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**